FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

142. BAND

VIERTES HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 142

Inhaltsverzeichnis.

Heft 4

Originalabhandlungen.

Seite

Geilmann, W., und **W. Gebauhr,** Zum qualitativen Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium auf nassem Wege: eine kritische Betrachtung 241

Asmus, E., Photometrische Wismutbestimmung in Blei-Zinn-Legierungen. Mit 4 Textabbildungen 255

Körner, K. F., Eine neue Technik der Ausführung der CRONHEIM-WARE'schen Reaktion. Mit 1 Textabbildung 267

Deshmukh, G. S., und **M. K. Joshi,** Die Endpunktsanzeige durch Jodmonochlorid bei der Oxydation von Rhodanid durch Kaliumpermanganat . . 275

Richter, J., Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Acetanilid, Lactophenin, Phenacetin, Rodilone, Tibatin und Tebethion in Arzneimitteln 277

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus der Anorganisch-analytischen Abteilung
des Chemischen Instituts der Universität Mainz.

Zum qualitativen Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium auf nassem Wege: eine kritische Betrachtung.

Von
WILHELM GEILMANN und WERNER GEBAUHR.

(Eingegangen am 5. März 1954.)

Das Interesse, das der Nachweis dieser 3 Alkalimetalle heute in der angewandten Analyse findet, verlangt eine kritische Überprüfung der in der Literatur aufgeführten Reaktionen unter den in der Praxis gegebenen Bedingungen, wo es sich entweder um den Nachweis sehr geringer Mengen des einzelnen Elementes oder um den eines Elementes im Gemisch mit einem großen Überschuß anderer Alkalimetalle handelt. Während die erste Aufgabe verhältnismäßig leicht und sicher zu lösen ist, bereitet die zweite erhebliche Schwierigkeiten, die soweit gehen können, daß ihre Lösung rein chemisch überhaupt nicht durchführbar ist, wenn nicht besondere Abtrennungs- bzw. Anreicherungsverfahren hinzugezogen werden.

Für den Nachweis kommt nur eine sehr begrenzte Zahl an genügend schwerlöslichen Verbindungen in Betracht, die zudem noch den Nachteil aufweisen, daß der Löslichkeitsunterschied der Verbindungen der verschiedenen Alkalimetalle nicht so stark ausgeprägt ist, wie es zur Erreichung von sehr weitgehenden Trennungen vorausgesetzt werden muß. Das gilt vor allem für die Kalium-Rubidium- und Caesiumverbindungen, wo die geringen Löslichkeitsunterschiede bedingen, daß bei einer genügend hohen Konzentration in der Lösung auch die leichter lösliche Verbindung ausgefällt werden kann. Beispielsweise wird ein Reagens, das bereits in einer sehr verdünnten Caesiumlösung eine Fällung erzeugt und eine verdünnte Rubidiumlösung nicht fällt, in einer genügend konzentrierten Rubidiumlösung ohne weiteres einen Niederschlag der Rubidiumverbindung hervorbringen, sobald hinreichend Reagens hinzugebracht wird.

Damit ergibt sich aber eine gewisse Unsicherheit des Nachweises dann, wenn eine geringe Menge eines Elementes neben einem großen Überschuß eines anderen nachgewiesen werden soll und im Interesse der Empfindlichkeit des Nachweises die Konzentration in der Lösung hoch gehalten wird. Versucht man durch Verdünnung der Lösung die Fällung des leichter löslichen Elementes zu verhindern, so nimmt infolge des erforderlichen größeren Volumens die Empfindlichkeit des Nachweises

entsprechend ab. Diese Überlegung gilt für alle Fällungsreaktionen von K, Rb und Cs in gleicher Weise, einerlei, ob mikrochemische Kristallreaktionen oder Fällungsreaktionen im Reagensglas zum Nachweis herangezogen werden, während sie für ein Gemisch der genannten 3 Elemente mit Li und Na weniger zutreffend sind.

Hier kann der Löslichkeitsunterschied der Salze beider Gruppen so groß werden, daß eine Trennung in weitestem Konzentrationsbereich möglich wird.

Die in der Literatur oft zu findende Aufteilung der Reaktionen der Alkalimetalle in scharf getrennte Gruppen, nämlich eine solche, die mit Cs, Rb und K gleichzeitig eintritt, die nur mit Cs und Rb, aber nicht K, und solche, die allein mit Cs ansprechen, gilt nur sehr bedingt, besonders beim Cs und Rb, und muß zu Irrtümern führen, wenn die Konzentrationsverhältnisse in der Lösung nicht beachtet werden.

A. Der Nachweis durch Mikroreaktionen.

Von den zahlreichen, in der Literatur[1] beschriebenen, mikrochemischen Kristallreaktionen sind für die praktische Analyse in erster Linie die folgenden zu empfehlen, die aber fast alle voraussetzen, daß Ammoniumsalze nicht zugegen sind, die gleiche oder sehr ähnliche Reaktionsbilder ergeben.

I. Der gemeinsame Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium.

Er ist neben einem erheblichen Überschuß an Natrium zu führen, jedoch ist die Erkennung der einzelnen Elemente nicht mit Sicherheit möglich, obwohl die in reinen Lösungen auftretenden Reaktionsbilder deutliche Unterschiede erkennen lassen.

a) Der Nachweis als Kupfer-Blei-Hexanitritverbindung. Die entstehenden schwarzbraunen Würfel sind erst bei 200facher und stärkerer Vergrößerung sicher erkennbar. Natrium- und Lithiumsalze stören kaum, da neben ihren auskristallisierenden Salzen die Würfel erkennbar sind. Ammoniumsalze stören, auch geringe Mengen beim Eindunsten des Probetropfens, sie geben die gleichen Kristallbilder. Die Sicherheit und Empfindlichkeit des Nachweises ist von der Ausführung der Reaktion abhängig.

Recht zufriedenstellende Ergebnisse zeigte die folgende Arbeitsweise: Der Probetropfen wird mit einem der erwarteten Alkalimenge entsprechenden Tröpfchen einer frisch bereiteten Blei-Kupferacetatlösung* versetzt und bei nicht zu hoher Temperatur zur Trockne gebracht. Nach völligem Erkalten bringt man mit einer

* 1 Gewichtsteil reinstes Kupferacetat wird mit 1,9 Teilen Bleiacetat verrieben. Einige mg dieser Mischung werden in einigen Tropfen Wasser gelöst. Die zuzusetzende Reagensmenge soll nicht mehr als das 200—300fache der erwarteten Alkalimenge betragen.

Platinöse ein Tröpfchen einer ebenfalls frisch bereiteten gesättigten wäßrigen Natriumnitritlösung, die mit 20%iger Essigsäure versetzt ist, auf den Salzrückstand. Innerhalb weniger Minuten sind die Kristalle ausgebildet.

Bei Verwendung von 20—25 μl Nitritlösung sind erkennbar 0,05 bis 0,2 μg K, 0,01—0,02 μg Rb und 0,01—0,05 μg Cs. Ein Blindversuch ist erforderlich, da besonders bei Verwendung von Reagenslösungen mit der Anwesenheit von Kalium zu rechnen ist.

Infolge der merklichen Löslichkeit in der Nitritlösung vermindert sich die Nachweisempfindlichkeit mit zunehmender Reagensmenge. Die Verwendung von fertiger Reagenslösung ist nur dann zu empfehlen, wenn Alkalimengen von mehr als einigen μg nachgewiesen werden sollen. Aber auch dann ist eine Bereitung unmittelbar vor Gebrauch aus einer gesättigten wäßrigen Nitritlösung und der mit Essigsäure versetzten Blei-Kupferacetatlösung vorzuziehen.

b) Der Nachweis als Dipikrylamin-Verbindung. Er ist sicher und zuverlässig und wird auch durch größere Mengen an Na und Li wenig beeinflußt, während Ammoniumsalze in höherer Konzentration oder beim Eindunsten stören.

Die abgeschiedenen isomorphen Kristalle sind in Größe und Habitus verschieden. Das gilt vor allem für die Caesiumverbindung, die gelegentlich, vor allem aber in glycerinhaltiger Lösung, in nadel- bzw. büschelförmigen Gebilden zur Abscheidung kommt. Eine unbedingt sichere Unterscheidung von K, Rb und Cs ist trotzdem nicht möglich.

Kleinste Mengen werden am besten durch Zusatz der Reagenslösung zum eingedampften Rückstand des Probetropfens nachgewiesen. Bei etwas größeren Mengen wird ein Reagenstropfen* zum heißen, neutralen Probetropfen gebracht.

Als Nachweisgrenze in reiner Lösung kann gelten: 0,02—0,5 μg K, 0,01—0,05 μg Rb oder Cs. Die Gegenwart von mehr als der 500fachen Menge an NaCl erhöht die Nachweisgrenze auf das 10—20fache.

c) Der Nachweis als Hexachloroplatinat. Die Unterscheidung von K, Cs und Rb ist schwer möglich, obwohl sich die regulären Kristalle der Hexachloroplatinate durch Größe und Neigung zur Bildung von Wachstumsformen unterscheiden. Die Nachweisgrenze, die für K mit 0,05 bis 2 μg, für Rb und Cs mit 0,3—0,5 μg angegeben sind, werden durch wenig Na kaum beeinflußt, durch einen 10-15fachen Überschuß jedoch auf 3—5 μg vermindert. Lithium stört etwas weniger.

Zum Nachweis geringster Mengen wird eine geringe Reagensmenge einer 5%igen Lösung von H_2PtCl_6 auf den noch heißen Salzrückstand des Probetropfens gebracht, während für gewöhnlich der Reagenstropfen zum heißen Probetropfen gegeben wird.

d) Der Nachweis als Perchlorat. Der Nachweis ist für alle 3 Elemente brauchbar und auch bei Gegenwart von Natrium und Lithium sicher.

* 0,2 g Dipikrylamin mit 18 ml H_2O und 2 ml 1 n Na_2CO_3-Lösung aufkochen und nach Erkalten filtrieren.

Ammonium stört vor allem beim Eindunsten des Tropfens. Die sichere Unterscheidung im Gemisch der 3 Elemente ist nicht möglich, obwohl die aus den reinen Einzellösungen gefällten Kristalle deutlich zu unterscheiden sind. Die Erfassungsgrenze dürfte für alle 3 Elemente zwischen 0,1 und 0,5 μg liegen. Die 10fache Natriummenge erniedrigt sie auf 2—5 μg.

Zum heißen, genügend konzentrierten Probetropfen wird ein Tröpfchen 10 bis 15%ige Perchlorsäure gegeben, während bei sehr geringen Mengen vorzuziehen ist, zunächst den Probetropfen einzutrocknen und den noch heißen Salzrückstand mit einem Tropfen $HClO_4$-Lösung zu durchfeuchten.

II. Der gleichzeitige Nachweis von Rubidium und Caesium.

Am besten geeignet sind die bei beiden Elementen mit Silber-Goldchlorid bzw. Palladium(II)-Goldchlorid entstehenden schwerlöslichen Verbindungen.

a) Rubidium- bzw. Caesium-Silber-Goldchlorid. Rubidium-Silber-Goldchlorid bildet blutrote bis braunrote rhombische Prismen, die in konzentrierten Lösungen kreuzförmige Verwachsungen bilden. Die Caesiumverbindung ist dagegen schwarzbraun bis schwarz gefärbt und erscheint aus sehr verdünnten Lösungen in Oktaederformen, in konzentrierteren Lösungen in 3- oder mehrstrahligen, sternförmigen Wachstumsformen. Infolge der unterschiedlichen Löslichkeit, Kristallform und Farbe ist die Erkennung beider Elemente nebeneinander bis zum Mischungsverhältnis 1:10 gut möglich.

Im Gegensatz zum Ammonium stören Natrium und Kalium auch in größerer Menge kaum, so daß in einer Lösung der Chloride mit etwa 10 mg Na bzw. K und 50 μg Rb oder Cs je ml noch einwandfreie Nachweise anfielen, sobald 20—25 μl geprüft wurden.

Deutliche Kristallreaktionen sind mit 0,25 μg Rb oder Cs zu erhalten, wenn Reagenstropfen von 5—10 μl zur Anwendung kommen.

Das Reaktionsprodukt ist nur in stärker salzsaurer Lösung bei Anwesenheit des Reagensüberschusses beständig, beim Zusatz von Wasser tritt Zerfall unter Abscheidung von AgCl ein. Ebenso erweist es sich im Reagensüberschuß als merklich löslich.

Der Nachweis wird am besten in nachstehender Weise durchgeführt: Der Probetropfen wird zunächst eingedampft und der Salzrückstand mit einem kleinen Tröpfchen Salzsäure 1 : 1 durchfeuchtet. Darauf bringt man an den Tropfenrand den Reagenstropfen, der in die Säure diffundiert und zur Abscheidung gut ausgebildeter Kristalle führt. Ist der Salzrückstand sehr gering, so befeuchtet man ihn unmittelbar mit einem winzigen Reagenstropfen.

Zur Herstellung des Reagenses löst man 100 mg Feingold in Königswasser und dampft mehrfach mit Salzsäure ab, um $HAuCl_4$ zu erhalten. Auf diese gibt man eine Auflösung von 33 mg frisch gefällten, ausgewaschenen und an der Luft getrockneten Chlorsilbers in 2,5 ml konzentrierter Salzsäure. Nach Verdünnen mit 2,5 ml Wasser und Erwärmen erhält man die klare Reagenslösung, die gut verschlossen im Dunkeln unbegrenzt haltbar ist.

Etwa die gleiche Leistungsfähigkeit zeigt der Nachweis als Bromidverbindung, der in entsprechender Weise mit Silber-Goldbromid als Reagens durchgeführt wird. Die abgeschiedenen Kristalle sind in der Form der Chloridverbindung gleich, in der Farbe jedoch dunkler. Einen besonderen Vorteil bietet die Verwendung des Bromidreagenses nicht.

Das gilt in noch stärkerem Maße für das zum Nachweis ebenfalls vorgeschlagene Jodidreagens, das einmal wesentlich kleinere und damit schlechter erkennbare Kristalle liefert und erheblich stärkeren Störungen durch begleitende Kalisalze unterworfen ist.

b) Rubidium- bzw. Caesium-Gold-Palladiumchlorid. Aus verdünnten heißen Lösungen fallen bei beiden Elementen dunkelbraune bis schwarze Oktaeder, in konzentrierten Lösungen fast nur sternenartige Wachstumsformen. Eine Unterscheidung beider Elemente ist nicht möglich, Natrium und Lithium stören wenig. Die Störung durch Kalium ist stärker als bei der vorhergehend beschriebenen Reaktion. In konzentrierteren Kaliumlösungen entstehen auf Zusatz von wenig Reagens ähnliche Formen, bei mehr Reagens bilden sich größere rechteckige oder quadratische Platten, die nicht mit der Rb- bzw. Cs-Verbindung zu verwechseln sind, jedoch wird die Empfindlichkeit des Nachweises durch den höheren Reagenszusatz vermindert. Während in reiner Lösung noch 0,05 μg Rb oder 0,025 μg Cs, entsprechend 10 μg Rb und 5 μg Cs je 1 ml, einwandfrei erkennbar sind, sind neben 2,5 mg KCl im ml nur noch 100 μg Rb bzw. 50 μg Cs nachweisbar. Ammoniumsalze müssen entfernt sein, da sie noch wesentlich stärker stören.

Das Reagens wird durch Auflösen von 0,1 g Gold und 0,05 g Palladium in Königswasser, 3maligem Abrauchen mit Salzsäure und Auflösen der Chloride in 5 ml Salzsäure 1 : 1 bereitet.

Die Durchführung der Prüfung erfolgt wie bei Verwendung von Silber-Goldchlorid, bei sehr geringen Mengen prüft man den Trockenrückstand, bei etwas größeren Mengen den Tropfen unmittelbar.

Da die Verbindung gegen Wasser beständig ist, kann ein Umkristallisieren eines schlecht kristallisierten Präparates aus einem heißen Wassertropfen erfolgen.

III. Der Nachweis von Caesium neben Rubidium und Kalium.

Caesium bildet eine große Zahl genügend schwerlöslicher, für den Nachweis in reiner Lösung geeigneter Salze; jedoch ist der Löslichkeitsunterschied zu den entsprechenden Rubidiumverbindungen in den meisten Fällen nicht ausreichend, um den Nachweis geringster Caesiummengen neben Rubidium und oft auch Kalium zu führen. Für diesen Zweck am geeignetsten erwiesen sich die folgenden Reaktionen.

a) Der Nachweis als Caesium-Wismutjodid. $Cs_3Bi_2J_9$. Die orange bis tief rot gefärbten 6seitigen Täfelchen und schmalen Prismen sind in reiner Lösung noch mit 0,05—0,1 μg Cs sicher erkennbar. Kalium und Rubidium ebenso wie Natrium und Lithium ergeben keine charakteristischen

Fällungen, jedoch vermindern sie in höherer Konzentration die Nachweisempfindlichkeit für Caesium, so daß neben 5 mg K oder Rb in 1 ml Lösung nur noch 25 μg Cs sicher erkennbar sind, das würde einem Verhältnis von 1:200 entsprechen.

Während mit etwas größeren Caesiummengen die Reaktion auf Zusatz eines Reagenstropfens zum neutralen oder schwach salzsauren Probetropfen eintritt, muß zum Nachweis von weniger als 5 μg Cs ein winziges Reagenströpfchen zum eingedunsteten Rückstand des Probetropfens gegeben werden.

Ein geeignetes Reagens wird erhalten, wenn eine Aufschlämmung von 0,4 g Wismutsubnitrat in 5 ml Wasser zum Sieden erhitzt wird und 2 g KJ eingetragen werden. Durch Zusatz von 5—10 Tropfen 10%iger Salzsäure wird die Lösung geklärt und nach dem Erkalten zentrifugiert. Die klare Lösung wird im Dunkeln oder in brauner Flasche aufbewahrt. Eine nach längerem Stehen eintretende Abscheidung von Jod kann durch Zusatz eines Tropfens einer Natriumsulfitlösung beseitigt werden.

b) Der Nachweis als Caesium-Antimonjodid. Er ist ebenfalls brauchbar, aber weniger leistungsfähig. In reiner Lösung liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0,25 μg Cs; neben 10 mg K im ml sind 100 μg Cs sicher erkennbar, also im Verhältnis 1:100, während neben 2 mg Rb je 1 ml nur noch 100 μg erkennbar sind, also das Verhältnis auf 1:20 verschoben wird. Bei noch größeren Rubidiumgehalten versagt der Nachweis bzw. wird er sehr unsicher.

c) Der Nachweis als Natrium-Caesium-Praseodymhexanitrit. Auch diese, für reine Caesiumlösungen sehr empfindliche Nachweisreaktion (0,05 μg Cs), wird durch die Gegenwart von Rubidium stark beeinflußt. Während 100 μg Caesium neben 10 mg K im ml noch sicher nachweisbar sind, ist die gleiche Caesiummenge neben 2 mg Rb je ml nur schwierig erkennbar. Höhere Rubidiumkonzentrationen bewirken die Abscheidung eines kristallinen Rubidiumsalzes, das nicht mit der Caesiumverbindung zu verwechseln ist, aber diese überdeckt und unauffindbar macht.

B. Der Nachweis durch Fällungsreaktionen im Reagensglas.

Die in der Literatur aufgeführten zahlreichen Fällungsreaktionen entsprechen zum größten Teil den heutigen Anforderungen nicht, sowohl was Empfindlichkeit als auch was Trennungsschärfe anbelangt.

Für den gleichzeitigen Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium neben Natrium und Lithium erscheinen nur 3 Reaktionen wirklich brauchbar, nämlich die Fällung als Tetraphenylborverbindung, die als Silber-Kobaltnitritverbindung und vielleicht noch die bedeutend unempfindlichere Fällung als Kobalthexanitrit.

Wesentlich ungünstiger sind die Fällungsreaktionen für Rubidium und Caesium zu beurteilen, vor allem, wenn der Nachweis in einem Gemisch beider oder neben einer größeren Kaliummenge erfolgen muß. Am meisten Erfolg versprechen hier die Fällungen mit einigen Heteropolysäuren, obwohl sie sowohl an Empfindlichkeit als auch an Sicherheit in der praktischen Analyse zu wünschen übrig lassen.

I. Der gemeinsame Nachweis von Kalium, Rubidium und Caesium.

a) Der Nachweis als Tetraphenylborverbindung. Die Löslichkeiten der Tetraphenylborverbindungen in reinem Wasser von 20° C wurden bestimmt[2] zu 57,5 μg K, 37,8 μg Rb und 43,5 μg Cs in 10 ml H_2O. Durch Reagensüberschuß wird die gelöste Menge wesentlich erniedrigt und sie sinkt bei einer Reagenskonzentration von 0,01 molar, entsprechend 0,34% an freiem Reagens in der Lösung ab auf 0,80 μg K, 0,65 μg Rb und 0,70 μg Cs je 10 ml.

Hiermit im Einklang steht das Ergebnis der Empfindlichkeitsprüfung, die ergab, daß 2,5—5 μg in 5 ml wäßriger Lösung durch eine deutliche Trübung erkennbar wurden, sobald der Reagensüberschuß in bezug auf das Lösungsvolumen 0,35% betrug.

Neben 10—25 mg Natrium oder Lithium je ml Lösung waren 2,5 bis 5 μg Kalium durch Trübung der Lösung sichtbar, also tritt eine Störung nicht ein, freilich müssen Ammoniumsalze völlig vertrieben sein.

Als Reagens dient eine völlig klare, 3,4%ige wäßrige Lösung von Tetraphenylbornatrium (Kalignost), die zu der mit einigen Tropfen Essigsäure versetzten neutralen Alkalisalzlösung gegeben wird.

b) Der Nachweis als Silber-Kobaltnitritverbindung. Er zeigt etwa die gleiche Empfindlichkeit, weist aber den Nachteil auf, daß er nur in völlig halogenidfreier Lösung, am besten in Nitratlösung, zur Anwendung kommen kann.

5 μg Kalium-Ion in 5 ml schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser ergaben bei gelegentlichem Schütteln 3 min nach Reagenszusatz eine deutliche gelbe Färbung, d. h. eine Fällung tritt noch in einer Verdünnung von $1 \cdot 10^6$ ein. Praktisch die gleiche Empfindlichkeit zeigte sich beim Nachweis von Rubidium und Caesium. Durch den 10000fachen Überschuß an Natrium-Ion (50 mg in 5 ml) wird die Nachweisgrenze kaum verschoben.

Die Fällungen erfolgten durch Zusatz von 0,5 ml einer 25%igen Natrium-Kobalthexanitritlösung und 0,1 ml einer 5%igen Silbernitratlösung zu 5 ml.

c) Der Nachweis als Kalium-Natrium-Kobalthexanitrit. Der Nachweis ist wesentlich weniger empfindlich als der vorhergehende. Die Nachweisgrenze dürfte bei 30—40 μg je ml liegen, also in einer Verdünnung von 1:25000 bzw. 1:33000; sie kann durch Alkoholzusatz auf rund 20 μg je ml erhöht werden. Die Empfindlichkeit des Caesium- und Rubidiumnachweises bewegt sich in der gleichen Größenordnung.

Gegenüber der Silber-Kobaltnitritfällung weist sie den Vorteil auf, daß sie in halogenidhaltiger Lösung anwendbar ist. Ihre geringe Empfindlichkeit läßt sie heute als überflüssig und ersetzbar durch die wesentlich bequemere Fällung als Tetraphenylborverbindung erscheinen.

II. Der Nachweis von Caesium und Rubidium neben Kalium.

Der größte Teil der vorgeschlagenen Reaktionen ermöglicht erst den Nachweis von mehr als 0,5—1 mg je ml und ist daher ohne praktische Bedeutung.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei der Verwendung einiger Heteropolysäuren, die mit Rubidium und Caesium empfindliche Fällungsreaktionen ergeben. Die Sicherheit des Nachweises in Gemischen, vor allem mit viel Kalium, läßt jedoch zu wünschen übrig, da die Löslichkeitsunterschiede der Alkalisalze nicht groß genug sind, damit in konzentrierten Lösungen auch eine Fällung des Kaliums unterbleibt, die sonst zu Täuschungen führt.

a) Der Nachweis mit Phosphormolybdänsäure. Als Reagenzien vorgeschlagen sind die 1-Phosphor-9-Molybdänsäure und die 1-Phosphor-12-Molybdänsäure, die sich zugunsten der 1,9-Säure unterscheiden sollen, eine Angabe, die nur bedingt gelten kann. Beide Säuren verhalten sich qualitativ so ähnlich, daß in der Praxis auf die Verwendung der besonders herzustellenden 1,9-Säure verzichtet werden kann.

Als Beispiel für die nicht ganz einfache Beurteilung der Fällungsreaktionen in der praktischen Analyse können die Angaben der Tab. 1 gelten, die mit den nach den Literaturangaben bereiteten Reagenzien und mit Alkalinitratlösungen wechselnder Konzentration in 5 ml Lösung erhalten sind.

Tabelle 1. *Nachweisempfindlichkeit mit Phosphor-Molybdänsäure.*

Ionen-Mengen in mg	HNO_3-Zusatz ml	Reagens-zusatz ml	Reaktionsausfall mit	
			1-Phosphor-12-Molybdänsäure	1-Phosphor-9-Molybdänsäure
100 K	0,5	0,025	sofort starke Fällung	sofort Fällung
50	0,5	0,05	sofort Fällung	sofort Fällung
25	0,5	0,05	keine Fällung	keine Fällung
25	1,0	0,05	keine Fällung	keine Fällung
25	1,0	1,0	Trübung nach 10 min	Trübung nach 10 min
0,2 Rb	1,0	0,4	schwache Fällung	deutliche Fällung
0,2	1,0	0,2	keine Fällung	keine Fällung
0,2	1,0	1,0	schwache Trübung	schwache Trübung
0,2 Cs	1,0	0,03	deutliche Fällung	deutliche Fällung
0,1	1,0	0,05	keine Fällung	keine Fällung

Die Angaben dieser Tabelle zeigen zunächst den geringen Unterschied in der Leistungsfähigkeit beider Reagenzien, weiter zeigen sie, daß naturgemäß Kalium in höherer Konzentration ebenfalls ausfällt und bestätigten die Tatsache, daß eine Erhöhung der Reagenskonzentration ganz allgemein eine Verschiebung der Nachweisgrenze zu geringeren Konzentrationen hin bedingt.

Für die Praxis, wo die Konzentration der vorhandenen Salze nicht genügend bekannt ist, ergeben sich damit gewisse Unsicherheiten. Im günstigsten Falle dürfte der Nachweis von 0,2 mg Cs und Rb neben 20—25 mg K je 5 ml Lösung gelingen.

b) Der Nachweis mit Phosphorwolframsäure. Die Nachweisgrenzen und die Empfindlichkeit sind weitgehend von der Reagenskonzentration abhängig. Verwendet man als Reagens eine 10%ige wäßrige Lösung von Natriumphosphorwolframat, der 2% HNO_3 zugesetzt sind, und arbeitet mit 5 ml von mit 0,5 ml Salpetersäure (D 1,4) versetzten Alkalinitratlösungen, so erfolgt auf Zusatz von 2 ml Reagens bei Anwesenheit von 10 mg K sofort eine starke Fällung, während in solchen mit 5 mg K eine starke Trübung innerhalb 45 min auftrat und erst Lösungen mit etwa 1 mg K auch nach 12 Std Stehen klar blieben.

0,1 mg Rb 5 ml ergaben bereits nach 3 Std Stehen eine geringe, aber recht deutliche Trübung, während bereits 0,05 mg Cs in 5 ml in gleicher Zeit eine Trübung hervorriefen.

Wurde unter sonst gleichen Bedingungen der Reagenszusatz auf 0,2 ml verringert, so erfolgte eine Trübung erst bei 50 mg K in 5 ml. Bei Rubidium verschob sich die Nachweisgrenze auf 3 mg/5 ml, während sie bei Caesium auf 0,25 mg anstieg.

c) Der Nachweis mit 1-Silico-12-Wolframsäure. Als Reagens wurde eine 5—6%ige wäßrige Lösung der käuflichen 1-Silico-12-Wolframsäure verwandt. Die Fällung erfolgte in 5 ml etwa 6 n HCl durch Zusatz von 0,2 ml Reagens.

Unter diesen Bedingungen ergaben 1 mg Cs nach 5 min eine schwache Trübung, die mit 0,75 mg Cs nicht mehr auftrat. 5 mg Rubidium ergaben keine Reaktion mehr, während mit 10 mg Rb nach 5 min eine deutliche Trübung erschien.

Kalium in einer Menge von 100 mg je 5 ml ergab keine Reaktion. In schwach salzsaurer Lösung sollen in 5 ml durch 2 ml Reagens noch 0,5 mg Cs bei Eiskühlung durch eine Trübung sichtbar werden, während 8 mg Rubidium nicht ansprechen.

Um einen Vergleich der Leistungsfähigkeit der vorstehenden Reaktionen, einschließlich der Mikroreaktionen, zu ermöglichen, wurde die in 5 ml Lösung noch nachweisbare Menge errechnet, einerlei, ob die Prüfung mit einigen ml oder, wie bei den Mikroreaktionen, mit 20—25 μl durchgeführt sind. Obwohl den in den Tab. 2 und 3 aufgeführten Zahlen nur eine recht begrenzte Genauigkeit und allgemeine Gültigkeit zukommen kann, dürften sie für den beabsichtigten Zweck ausreichen.

Bei der gewählten Darstellung der Leistungsfähigkeit der Reaktionen ergibt sich zwischen Fällungs- und Mikroreaktion kein wesentlicher Unterschied. Trotzdem sind die Mikroreaktionen in der Praxis den

Fällungsreaktionen überlegen. Die Beobachtung der für die jeweilige Reaktion typischen Kristallformen ermöglicht eine wesentlich sicherere Erkennung und Unterscheidung des einzelnen Elementes, als es durch das Auftreten oder Ausbleiben einer Trübung in der Lösung möglich ist.

Tabelle 2. *Nachweisempfindlichkeit einiger Fällungsreaktionen.*

Reagens	Reagens-menge ml	Fällungsgrenze in mg/5 ml		
		Cs	Rb	K
Tetraphenylbornatrium	1	0,005	0,005	0,005
Silber-Kobalthexanitrit	1	0,005	0,005	0,005
Natrium-Kobalthexanitrit	1	0,04	0,04	0,04
Phosphor-Molybdänsäure	1	0,10	0,20	25,0
„ „	0,05	0,20	0,20	50,0
Phosphor-Wolframsäure	2,0	0,05	0,10	1,0
„ „	0,2	0,25	3,0	50,0
Kiesel-Wolframsäure	1,0	10,0	10,0	100,0

Tabelle 3. *Nachweisempfindlichkeit einiger Mikrokristallreaktionen.*

Reagens	Nachweisgrenze in mg/5 ml		
	Cs	Rb	K
$Na_2CuPb(NO_2)_6$	0,01	0,01	0,02
Dipikrylamin	0,006	0,006	0,02
H_2PtCl_6	0,08	0,08	0,10
$HClO_4$	0,06	0,06	0,06
$AgCl + AuCl_3 + HCl$	0,20	0,25	—
$AgBr + AuBr_3 + HBr$	0,13	0,25	—
$PdCl_2 + AuCl_3 + HCl$	0,025	0,050	10—20
$Pr(NO_3)_3 + NaNO_2$	0,050	5,0	50
$BiJ_3 + KJ$	0,050	25,0	25

C. Zur qualitativen Trennung der Alkalimetalle.

Der in der praktischen Analyse wichtige Nachweis geringster Mengen von Kalium, Rubidium und Caesium neben einer großen Menge an Natrium oder Lithium ist ebenso wenig unmittelbar zu führen, wie der geringster Mengen von Cs oder Rb neben viel Kalium. Dem eigentlichen Nachweis müssen entsprechende Trennungs- oder Anreicherungsverfahren vorangehen.

Für die Abtrennung geringer Mengen K, Rb und Cs von Natrium oder Lithium eignet sich die Ausfällung mit Tetraphenylbornatrium oder Silber-Kobaltnitritreagens.

Wie an anderer Stelle bereits gezeigt ist, kann eine Ausfällung als Tetraphenylborverbindung neben einem mehr als 1000fachen Überschuß erfolgen, wobei nur eine geringe Verunreinigung an Natrium in Kauf genommen werden muß.

Etwas ungünstiger liegen die Verhältnisse bei einer Abtrennung als Silber-Kobaltnitritverbindung, da mit steigender Natriumkonzentration die Menge an nicht gefälltem Kalium sich wesentlich vergrößert, wie aus den Zahlen der Tab. 4 hervorgeht, die bei einer Prüfung mit aktivem Kalium erhalten sind. Die Fällung erfolgte in einem Volumen von 15 ml mit 3 ml 0.1 n $AgNO_3$-Lösung und 1.8 ml gesättigter Natriumkobaltnitritlösung.

Tabelle 4.

Erhöhung der Löslichkeit des Kalium-Silber-Kobaltnitrits durch Natriumnitrat.

Natriumnitrat		Kalium in 20 ml			
zugesetzt g	Konz. %	angewandt µg	gelöst µg	angewandt µg	gelöst µg
0,5	2,5	150	50	300	33
1,0	5,0	150	69	300	58
2,0	10,0	150	106	300	95

Da für Rubidium und Caesium ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen, ist diese Fällung der mit Tetraphenylbornatrium unterlegen, um so mehr, als letztere den Vorteil bietet, auch in chloridhaltiger Lösung durchführbar zu sein.

Auch der umgekehrte Weg, nämlich die weitgehende Abtrennung des Hauptbestandteiles und Anreicherung der Begleitstoffe in der Lösung ist vielfach mit Erfolg gangbar, vor allem ermöglicht er auch den Nachweis geringster Rubidium- und Caesiumgehalte neben viel Kalium.

Geeignet ist die Fällung als Chlorid durch Chlorwasserstoff, die zugleich den Vorteil bietet, daß kein schwer zu entfernendes und verunreinigtes Reagens in die Analyse gelangt.

Die Überprüfung des Verfahrens nach Treadwell[3] mit ^{22}K-haltigem KCl führte zu den folgenden Werten:

Tabelle 5. *Abtrennung des NaCl von KCl durch Chlorwasserstoff.*

Angewandt		Molarverh. K:Na	KCl beim NaCl	Kaliumverlust %
NaCl g	KCl g			
5,8	7,5	1: 1	5,9 g	78,7
5,8	0,04	1: 200	0,014 g	35,0
5,8	0,0075	1: 1000	0,06 mg	0,8

Wie zu erwarten, erfolgt ein zu vernachlässigendes Mitfallen von Kalium erst bei einem Molverhältnis von 1:1000 und mehr. Demnach ist das Verfahren nur bei großem Überschuß von NaCl zu empfehlen, wobei eine Umfällung des ausgeschiedenen NaCl vorzuschlagen ist, wenn die Kaliumverluste möglichst weitgehend vermieden werden sollen. Bei der Verarbeitung großer NaCl-Mengen, etwa 50 g und mehr, muß die bei der ersten Fällung verbleibende Mutterlauge eingeengt und in geringem Volumen der Rest an NaCl entfernt werden.

Durch Kombination der Salzsäure mit einer Tetraphenylborfällung läßt sich der Nachweis geringster Mengen der schweren Alkalichloride neben NaCl leicht führen.

Aus der gesättigten wäßrigen Lösung des Salzes wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff zunächst die Hauptmenge des NaCl gefällt. Das eingeengte Filtrat wird, wenn erforderlich, nochmals mit HCl behandelt, um den im großen Volumen gelösten NaCl-Teil zu entfernen. Anschließend wird das Filtrat zur Trockne gebracht, mit wenig Wasser aufgenommen und in dieser Lösung eine Fällung mit Tetraphenylbornatrium unter Beachtung des nötigen Reagensüberschusses vorgenommen. Der Niederschlag wird am besten durch Zentrifugieren gesammelt, mit Reagenswasser einmal gewaschen und dann in Aceton gelöst. Diese Lösung wird im Platintiegel eingedunstet. Der Rückstand wird bis zur Zersetzung der organischen Masse erhitzt und zur Entfernung der Borsäure 2mal mit 0,5—1 ml Methanol-Salzsäure abgedampft. Nach Aufnahme des oft nahezu unsichtbaren Salzrückstandes mit 50 μl Wasser erfolgt in dieser Lösung die mikrochemische Prüfung.

Bei Verarbeitung von 10 g Kochsalz nach dem vorherstehenden Verfahren konnten sowohl 10 μg als Chlorid zugesetztes Rubidium als auch 10 μg Caesium durch jeweils 2—3 Mikroreaktionen in Teilen der Endlösung wiedergefunden werden, womit die Möglichkeit des Nachweises beider im Natriumchlorid in einer Verdünnung von 1:1000000 erwiesen sein dürfte.

In ähnlicher Weise ist auch der Nachweis von jeweils 10 μg Rb oder Cs neben 10 g KCl durchführbar. Nach Abtrennung der Hauptmenge an KCl durch Sättigung der konzentrierten Salzlösung mit Chlorwasserstoff wird das Filtrat zur Trockne gebracht und der im Vergleich zur Natriumchloridfällung größere Rückstand in wenig Wasser (2—3 ml) gelöst. Die Ausfällung des restlichen KCl wird durch Zusatz von 10 ml eines Gemisches von 2 Teilen Alkohol und 1 Teil konzentrierter Salzsäure bewirkt. In dem eingedampften Filtrat verbleiben genügend Rb und Cs, um den sicheren mikrochemischen Nachweis zu ermöglichen.

Für eine quantitative Trennung sind die in der Literatur mehrfach empfohlenen Alkohol-Salzsäuremethoden nicht brauchbar, wie eine Überprüfung an Gemischen wechselnder Zusammensetzung unter Verwendung radioaktiver Indicatoren und Salzsäure-Alkoholgemischen verschiedener Zusammensetzung ergibt. Je nach dem Mischungsverhältnis verbleiben mehr oder weniger große Rb-Mengen beim Kalium, die auch durch mehrfache Umfällung nicht restlos zu gewinnen sind.

Beispielsweise verblieben bei der Fällung von 1 ml einer wäßrigen Lösung von 100 mg KCl und 1 mg aktivem Rubidium durch 2,5 ml Alkohol-Salzsäuregemisch nach dem Auswaschen mit 2 ml Alkohol-Salzsäuregemisch in dem ausgefällten KCl die folgenden Rubidiummengen, die sich aus der Aktivität des ausgefällten KCl errechneten (Tab. 6).

Wie diese und zahlreiche andere Versuche ergeben, können bei höherem Alkoholgehalt des Fällungsmittels bis zu 20% des Rubidiums mitgefällt werden.

Durch Umfällen läßt sich der Verlust an Rubidium vermindern, gleichzeitig nimmt aber auch die ausgefällte Kaliummenge so erheblich ab, daß der praktische Erfolg der Trennung kaum zu werten ist. So verblieben nach 3maliger Umfällung der einzelnen Niederschläge des vorigen Versuches noch 12—15 mg KCl mit einem Rb-Gehalt von 0,006 mg.

Tabelle 6.
RbCl-Rückhalt im KCl bei der Fällung durch Alkohol-Salzsäure.

Volumverhältnis Methylalkohol-Salzsäure	Ausgefällte Chloride	Rubidium im Niederschlag
reine HCl	27 mg	0,06 mg
1:1	52 mg	0,18 mg
2:1	50 mg	0,16 mg
2:1	49 mg	0,14 mg
3:1	47 mg	0,22 mg
3:1	48 mg	0,24 mg

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim Caesium, das bei der Alkohol-Salzsäurefällung das KCl in wesentlich geringerer Menge als RbCl begleitet. So gelingt es beispielsweise bei Verarbeitung von 100 mg CsCl zu erreichen, daß in dem einmal umgefällten KCl nur 4,0 μg Cs verbleiben.

Wie ein Blick auf die Tab. 2 (S. 250) sofort zeigt, muß eine Abtrennung von Rubidium und Caesium vom Kalium oder von Caesium vom Rubidium durch Ausfällung als schwerlösliche Verbindung dann scheitern, wenn der Nachweis geringer Mengen des einen neben einem großen Überschuß des anderen zu führen ist.

Die Löslichkeiten der einzelnen, vielleicht in Betracht kommenden Verbindungen sind zu groß, vor allem aber sind die Löslichkeitsunterschiede zu gering, um auch nur annähernd saubere Trennungen zu gewährleisten.

Tabelle 7. *Fällung von Caesium neben Rubidium als Silicowolframat.*

Reagensmenge	Im Niederschlag		Im Filtrat	
	Rb mg	Cs mg	Rb mg	Cs μg
0,30 g	5,6	0,98	4,4	11,5
0,15 g	4,1	0,98	5,9	20
0,06 g	3,2	0,916	6,8	84
0,15 g	—	0,87*	—	132

* Die Lösung enthielt nur 1 mg Cs.

Als Beleg für diese Behauptungen sei der radioaktiv überprüfte Trennungsversuch von 10 mg Rubidium und 1 mg Caesium in 10 ml 6 n Salzsäure durch Fällung mit einer 35%igen Lösung Kieselwolframsäure in Methanol angeführt (Tab. 7).

Die Verluste an Caesium steigen selbstverständlich bei der Vergrößerung des Fällungsvolumens, wie es bei größeren Mengen an Rubidium erforderlich ist, um dessen Konzentration entsprechend zu erniedrigen, im gleichen Maße an.

Das gleiche gilt für den Versuch, Rubidium vom Kalium durch Fällung mit Phosphorwolframsäure trennen zu wollen. In 15 ml einer Lösung, die 2 mg Rubidium und 60 mg Kalium als Nitrate enthielt, verblieben nach der Fällung mit 3 ml einer 10%igen Natriumphosphorwolframatlösung in verdünnter Salpetersäure (1:50) im Filtrat noch 268 bzw. 227 μg Rubidium, wie die Messung der Aktivität ergab, während im Niederschlag sich rund 1 mg Kalium vorfand.

Nach diesen Ergebnissen dürfte die Erfassung geringer Rubidium- und Caesiummengen in der Größenordnung von 10—20 μg neben einigen Grammen von Begleitstoffen durch Fällungsreaktionen als ausgeschlossen gelten.

Ebenso dürfte es nicht möglich sein, durch chemische Reaktionen den Nachweis geringer Kaliummengen neben Caesium und Rubidium sicher zu führen, selbst dann, wenn günstige Mischungsverhältnisse vorliegen sollten.

Hierfür dürften allein spektralanalytische Untersuchungsverfahren in Betracht kommen.

Inwieweit die in neuerer Zeit vorgeschlagenen papierchromatographischen Methoden für eine Trennung kleinster Beimengungen von Kalium, Caesium und Rubidium in Gemischen erfolgreich heranzuziehen sind, steht noch dahin.

Zusammenfassung.

Die für den Nachweis und die Trennung der schweren Alkalimetalle vorgeschlagenen Reaktionen wurden teilweise unter Verwendung radioaktiver Isotope überprüft. Dabei ergibt sich, daß nur wenige den heutigen Ansprüchen genügen und daß die Sicherheit bei der Prüfung von Gemischen zu wünschen übrig läßt. Geeignete Reaktionen werden vorgeschlagen und ihre Leistungsfähigkeit für die praktische Analyse wird gezeigt. Der Nachweis geringster Caesium- und Rubidiummengen neben Kalium und Natrium ist auf chemischem Wege möglich, dagegen nicht der von Kalium neben größeren Caesium- oder Rubidiummengen.

Vorstehende Mitteilung entstammt der von W. Gebauhr an der Universität Mainz vorgelegten Dissertation.

Literatur.

[1] Die Aufführung der gesamten, recht umfangreichen Literatur ist unterblieben, da sie in Fresenius-Jander, Handbuch der analyt. Chemie, II. Teil, Bd. 1a, leicht zugängig zusammengestellt ist. — [2] Geilmann, W., u. W. Gebauhr: Diese Z. 139, 161 (1953). — [3] Treadwell, F. P.: Lehrbuch der analyt. Chemie, 5. Aufl., Bd. 2, S. 42.

Prof. Dr. W. Geilmann, Mainz, Universität, Saarstraße 21.

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Münster (Westf.).

Photometrische Wismutbestimmung in Blei-Zinnlegierungen.

Von

E. Asmus.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 11. März 1954.)

Die Verwendung von Thiocarbamid (TCA) zum Nachweis von Wismut ist wohl zuerst von Jílek[5], später erneut von Sensi u. Seghezzo[11] vorgeschlagen worden. Die erste Vorschrift für eine quantitative colorimetrische Wismutbestimmung stammt von Mahr[8], der das von ihm ausgearbeitete Verfahren später so modifizierte[9], daß eine absolutcolorimetrische Messung nach der Methode der abgestimmten Schichthöhe von A. Thiel und W. Thiel[12] möglich wurde.

Die Vorteile der Verwendung von TCA gegenüber Kaliumjodid zum colorimetrischen Nachweis des Wismuts liegen in erster Linie darin, daß im letzteren Falle die Lösungen keine Reagenzien enthalten dürfen, die Jodid zu Jod oxydieren könnten. Eine eingeschaltete Reduktion mit schwefliger Säure führt nicht immer zum Erfolg, da Sulfit und Jodid in höherer Konzentration schon selbst eine Gelbfärbung ergeben können. Außerdem geben Bleispuren mit KJ das gelbe Bleijodid, das ebenfalls zu hohe Wismutmengen vortäuschen kann.

Die Verwendung von Thioharnstoff kann ebenfalls zu Komplikationen führen. Da Blei mit TCA einen schwer löslichen Niederschlag gibt, sah sich Mahr bei der Bestimmung von Wismut im Handelsblei gezwungen, „fällungscolorimetrisch" zu arbeiten. Es wird bei dieser Methode zu der salpetersauren Lösung der Bleiprobe TCA gegeben, der ausfallende Niederschlag mit gesättigter TCA-Lösung gewaschen und das gelbe Filtrat zur colorimetrischen Messung verwendet.

In einer kritischen Übersicht über die photometrischen Bestimmungsmethoden für Wismut in Erzen und Aufbereitungsprodukten stellte Leutwein[7] fest, daß der bei der Mahrschen Methode ausfallende Pb-TCA-Niederschlag hartnäckig Wismut festhält. Das erforderliche gründliche Auswaschen des Niederschlages mit gesättigter TCA-Lösung vergrößert in unerwünschter Weise das Volumen der zu photometrierenden Lösung, ohne jedoch zu reproduzierbaren Werten zu führen. Man findet nach Leutwein stets um einen nicht konstanten Betrag zu kleine Wismutwerte.

Da praktisch sämtlichen „fällungscolorimetrischen" Verfahren dieser Fehler anhaften kann, hat Grosheim-Krysko[3] die Entstehung des Pb-TCA-Niederschlages dadurch zu verhindern gesucht, daß er nach Lösen der Bleiprobe in Salpetersäure 75%ige Weinsäurelösung hinzugab. Auf diese Weise sollten bis zu 1000 mg Blei komplex gebunden werden können. Nach Leutwein[7] treten aber trotzdem schon bei wesentlich geringeren Bleimengen Ausscheidungen auf und die Weinsäure täuscht bei kleinen Wismutgehalten durch ihre Eigenfarbe zu hohe Werte vor.

In letzter Zeit hat Pohl[10] eine Methode zur Bestimmung von Wismut in Blei und Bleilegierungen (vor allem Blei-Antimon) veröffentlicht. Er löst die Probe ebenfalls in Salpetersäure; die Antimon- und eventuell auch Zinnsäure werden nicht abfiltriert und das Blei wird durch Zugabe von NaBr als Bleibromid gefällt. Das Filtrat wird mit Weinsäure und Salpetersäure unter Zugabe von Marmorstücken gekocht, bis das gesamte Brom verjagt ist. Nun wird das noch zu geringem Teil in Lösung enthaltene Antimon mit Natriumfluorid maskiert, TCA-Lösung zugesetzt, filtriert und gegen einen Blindansatz photometriert. Für eine Einzelbestimmung sind etwa 60 min erforderlich.

Es ist bemerkenswert, daß nach Angabe des Verf. die ausfallende Antimonsäure kein Wismut mitreißen soll. Unter den Beleganalysen finden sich nur 2 Legierungen, die Zinn enthalten: sie weisen beide den geringen Gehalt von nur 5% Sn auf. Da die Wismutwerte, die in der Größenordnung von 0,05% liegen, mit einer Fehlerbreite von etwa 2,8—4,5% des Meßwertes angegeben sind, läßt sich nicht feststellen, inwieweit die Methode auch für zinnreiche Legierungen brauchbar ist.

Es ist seit langem bekannt, daß Zinnsäure Wismut einschließen kann. Da wir bei einigen zinnhaltigen Legierungen, die uns von Industrielaboratorien zur Verfügung gestellt worden waren, feststellen mußten, daß ihr Wismutgehalt zu klein angegeben war, haben wir eine Meßreihe durchgeführt, um festzustellen, wieviel Wismut von der beim Lösen der Legierung in Salpetersäure ausfallenden Zinnsäure zurückgehalten wird. Die Legierungsproben, in der Regel etwa 500 mg, wurden zu diesem Zweck in Salpetersäure gelöst und die Lösung von der Zinnsäure abfiltriert. Der Rückstand wurde mit Salpetersäure gewaschen, anschliessend mit Kaliumcyanid aufgeschlossen und das Zinn auf Wismut untersucht. Dabei erhielten wir folgende Ergebnisse* (Tab. 1).

Die während der Analyse durch Adsorption an der Zinnsäure entstehenden Wismutverluste sind sehr beträchtlich Sie können unter ungünstigen Umständen nahezu 100% des Meßwertes betragen, wie es z. B. bei den beiden letzten Untersuchungen der Legierung 28 der Fall ist. Hierbei wurde die ausgefallene Zinnsäure eine ganze Nacht hindurch

* Gemessen von Herrn Pfleger.

in Berührung mit der wismuthaltigen Lösung gelassen und erst am nächsten Morgen abfiltriert. Auch die Schwankungen der anderen Werte rühren nicht von Ungenauigkeiten der Wismutbestimmung her, sondern sind durch die verschiedenen Fällungsbedingungen verursacht.

Tabelle 1. *Verluste durch Adsorption von Wismut an Zinnsäure.*

Legierung Nr.	Zinngehalt %	Wismutgehalt %	Wismutverlust %
3	12,4	0,034	0,019 0,023 0,019 0,022
29	45,8	0,281	0,046 0,043 0,054
27	46,2	0,268	0,058 0,058 0,070 0,050 0,074 0,049
28	52,4	0,075	0,043 0,046 0,048 0,070 0,068

Man erkennt an diesen Versuchen deutlich, daß die eingangs erwähnten Verfahren, bei denen die Legierungsproben in Salpetersäure gelöst werden, nicht ohne besondere Vorsichtsmaßregeln auf die Untersuchung zinnhaltiger Legierungen übertragen werden dürfen. Eine quantitative Wismutbestimmungsmethode muß für Blei-Zinnlegierungen so ausgearbeitet sein, daß ein Ausfallen von Zinnsäure während der Vorbereitung der zu photometrierenden Lösung unter allen Umständen vermieden wird. Es muß also außer dem Blei und Antimon auch das Zinn komplex gebunden in Lösung gehalten werden.

Dies läßt sich dadurch erreichen, daß man die Legierungen nicht in reiner Salpetersäure, sondern in einem Gemisch aus Salpetersäure, Wein- und Citronensäure löst. Versuche, die wir bei Blei-Zinnlegierungen zu diesem Zwecke anstellten, zeigten, daß zwar die reine Citronensäure das Blei besser gegen den Angriff von TCA schützt als Weinsäure, daß aber umgekehrt die Weinsäure besser als die Citronensäure das Ausfallen von Zinnsäure in salpetersaurer Lösung verhindert. Als günstigste Mischung ergab sich eine solche, die neben der Salpetersäure noch Wein- und Citronensäure im Gewichtsverhältnis 3:2 enthält. In einer solchen Misch-

säure lösen sich alle Blei-Zinnlegierungen ohne Rückstand, selbst dann, wenn es sich um praktisch reines Zinn handelt. Da eine photometrische Analyse eine Schnellanalyse sein soll, darf der Lösungsprozeß nicht zu viel Zeit in Anspruch nehmen. Legierungen, die mehr als 10% Sn enthalten, lösen sich aber in der oben genannten Mischsäure, deren Zusammensetzung in der Analysenvorschrift (s. u.) angegeben ist, nicht rasch genug. Durch Zugabe einiger Milliliter 70%iger Perchlorsäure läßt sich die Lösungsgeschwindigkeit sehr stark steigern, ohne daß die Perchlorsäure bei unserem Verfahren irgendeinen Einfluß auf das Meßergebnis zeigt. Da nach dem Lösen der Legierungsprobe keine weiteren chemischen Operationen außer dem Zusetzen der TCA-Lösung vorzunehmen sind, wird die Dauer der Analyse im wesentlichen durch die Lösungsgeschwindigkeit bestimmt. So läßt sich unter nicht zu ungünstigen Umständen (automatische Waage, genügend kleine Späne, lichtelektrisches Gerät) eine Analyse in 10—15 min mit Leichtigkeit durchführen.

Aus zahlreichen Versuchen ergab sich folgende

Analysenvorschrift für die photometrische Bestimmung von Wismut in Blei-Zinnlegierungen.

Reagenzien. 1. Mischsäure: 300 g Weinsäure und 200 g Citronensäure werden in 500 ml dest. Wasser und 100 ml Salpetersäure (D 1,15) gelöst, die Lösung wird filtriert.

2. Salpetersäure (D 1,15).

3. TCA-Lösung: 20 g TCA (p.a.) werden in 200 ml dest. Wasser gelöst, die Lösung wird filtriert.

4. 70%ige Überchlorsäure.

Arbeitsvorschrift. Etwa 500 mg der zu untersuchenden Legierung (bei Wismutgehalten unter 0,01% empfiehlt sich die doppelte Einwaage) werden in einem 100 ml-Meßkolben (Nr. 1) bei mäßiger Erwärmung auf etwa 70° C in 50 ml Mischsäure gelöst. Bei Legierungen, die mehr als 10% Sn enthalten, setzt man zur Beschleunigung des Lösungsvorganges einige Milliliter (höchstens 10 ml bei praktisch reinem Zinn) Überchlorsäure hinzu. Nach Auflösung der Probe wird der Kolben unter fließendem Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Lösung werden dann 25 ml Salpetersäure (D 1,15) zugesetzt und der Meßkolben wird mit Wasser zur Marke aufgefüllt.

Von der so vorbereiteten Stammlösung werden in einen zweiten 100 ml-Meßkolben (Nr. 2) 50 ml abpipettiert. Der Meßkolben 1 wird erneut mit Wasser zur Marke aufgefüllt; sein Inhalt bildet die Kompensationslösung. In den Kolben 2 gibt man unter gutem Umschwenken tropfenweise aus einer Bürette genau 20,0 ml TCA-Lösung und füllt dann mit Wasser zur Marke auf. Handelt es sich um reines Blei oder Legierungen mit weniger als 20% Sn, so empfiehlt es sich nach der Teilung des Inhaltes von Kolben 1 in jeden Meßkolben noch 25 ml Mischsäure zu geben. Hat man sorgfältig nach der Vorschrift gearbeitet, so sind die Lösungen klar und sollen sofort zum Photometrieren benutzt werden. Falls durch unvorsichtiges Zugeben der TCA-Lösung (bei hohem Bleigehalt) die farbige Lösung etwas getrübt erscheint, so filtriert man sie direkt aus dem Meßkolben in die Küvette. Bei sehr kleinen Bi-Gehalten ist eine Filtration beider Lösungen stets zu empfehlen, weil

durch Staubteilchen u. dgl. Streuverluste auftreten können, die die gemessene Extinktion fälschen.

Die Messung geschieht mit dem Leitz-Kompensationsphotometer oder dem Zeiß-Elko II unter Verwendung von Quecksilberlicht und Filter Hg 436.

Die Auswertung wird nach der Formel:

$$\% \text{ Wismut} = 2{,}05 \cdot m \cdot \frac{500}{\text{Einwaage}}$$

vorgenommen. m ist der in cm^{-1} gemessene Extinktionsmodul $\left(\frac{\text{Extinktion}}{\text{Schichtdicke}}\right)$. Die Einwaage ist in mg zu rechnen.

Auf die in Blei-Zinnlegierungen üblicherweise vorkommenden sonstigen Legierungskomponenten braucht im allgemeinen keine besondere Rücksicht genommen zu werden.

Sonderversuche*, die wir durchführten, um festzustellen, wie sich die verschiedenen Begleitmetalle bei der Analyse auswirken, ergaben, daß Schwermetalle, die selbst mit TCA bzw. der Wein- oder Citronensäure Komplexe bilden, die Farbtiefe entweder erhöhen (falls die Komplexe eine dem Bi-TCA-Komplex ähnliche Farbe haben) oder auch (durch Entzug von TCA unter Bildung eines nichtgelben Komplexes) erniedrigen können. Jedoch sind die Effekte in der Regel verschwindend klein (Tab. 2).

Tabelle 2.
Einfluß einiger Metalle auf das Analysenergebnis.

Störendes Element	Vorgetäuschter Wismutgehalt %
1% Arsen	± 0
1% Antimon	+ 0,0002
1% Kupfer	— 0,002
1% Silber	— 0,003
1% Cadmium	— 0,002
1% Zink	+ 0,0004
1% Thallium	— 0,0006
1% Eisen	+ 0,006

Bezüglich der beiden letztgenannten störenden Elemente ist folgendes zu bemerken:

Der sich ausbildende Thalliumkomplex ist schwer löslich. Bereits kleine Thalliumgehalte ($> 0{,}1\%$) ergeben daher einen feinen Niederschlag, der aber abfiltriert werden kann.

Das Eisen bildet mit Wein- und Citronensäure gelbe Komplexe, die in der Farbe dem Bi-TCA-Komplex ähneln. Nach Zugabe von TCA werden die gelben Komplexe langsam abgebaut und es entsteht ein rötlicher Fe-TCA-Komplex, der wegen seines günstigen Absorptionsgebietes weniger stört. Der in der Tabelle angegebene Wert ist der Höchstwert.

Die Ermittlung des analytischen Faktors $F = 2{,}05$ geschah durch eine Reihe von Eichmessungen**. Diese wurden so durchgeführt, daß einer Anzahl wismutfreier Legierungen verschiedensten Blei- und Zinngehaltes nach dem vorschriftsmäßig erfolgten Lösen abgemessene Mengen einer

* Durchgeführt von den Herren Klose und Schulte.

** Gemessen gemeinsam mit Herrn Lerch.

Wismutnitratlösung bekannter Konzentration zugesetzt wurden. Dabei wurde sowohl mit als auch ohne Überchlorsäure gearbeitet. In allen Fällen lagen die Eichwerte (Extinktionsmodul als Funktion des Wismutprozentgehaltes) auf einer strengen Geraden durch den Koordinaten-

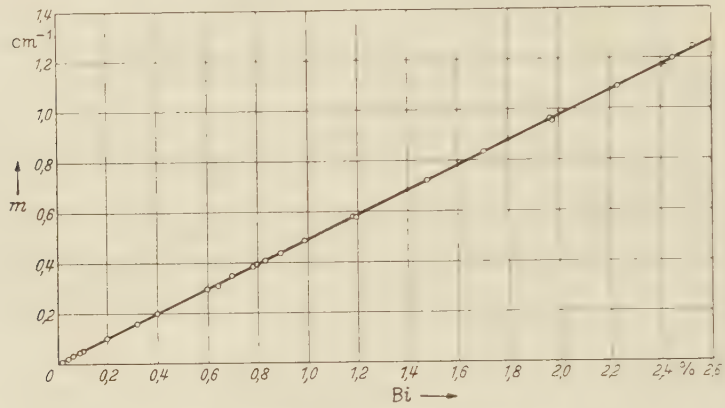

Abb. 1. Eichkurve für die Wismutbestimmung.

ursprung. Die Eichkurve in Abb. 1 beweist also die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in dem dargestellten Konzentrationsbereich. Der tatsächliche Gültigkeitsbereich erstreckt sich aber noch wesentlich weiter in das Gebiet höherer Wismutgehalte. Man wird jedoch in der Regel bei Gehalten über 4% Bi, statt Küvetten sehr kleiner Schichtdicke zu verwenden, die Einwaagen auf einen Bruchteil der Normaleinwaage von 500 mg verkleinern. Bei Wismutgehalten unter 0,01% ist die lichtelektrische Messung der visuellen vorzuziehen, da die Meßgenauigkeit der visuellen Geräte hier trotz Verwendung großer Schichtdicken (20 cm-Küvetten) nicht ausreicht, um die kleinen Extinktionswerte auf einige Prozent genau zu erhalten.

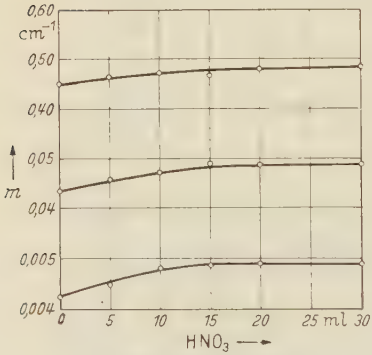

Abb. 2. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls von der Menge der zugesetzten Salpetersäure.

Der Extinktionsmodul, aus dem der Wismutgehalt einer Probe errechnet wird, ist (abgesehen von der Größe der Einwaage und dem Wismutgehalt der Probe) abhängig von der Konzentration der Salpetersäure und des TCA in der untersuchten farbigen Lösung*. Mit steigender Salpetersäurekonzentration nimmt die Gelbfärbung etwas zu und erreicht

* Gemessen von Herrn Lerch.

einen Sättigungswert. Die Abhängigkeit der Farbstärke von der Anzahl Milliliter zugesetzter Salpetersäure (D 1.15) zeigt die Abb. 2 für 3 Legierungen mit Bi-Gehalten in der Nähe von 0,01%, 0,1% und 1%. Da während des Auflösens der Probe unkontrollierbare Verluste an Salpetersäure eintreten können, werden vor der Teilung des Inhaltes von Kolben 1 (siehe Arbeitsvorschrift) der Lösung noch weitere 25 ml Salpetersäure zugesetzt, damit man mit Sicherheit in das Gebiet der Farbkonstanz gelangt.

Die Abhängigkeit der Farbstärke von der Menge des zugesetzten Thioharnstoffes ist komplizierter und wird in Abb. 3 dargestellt. Im Koordinatensystem ist der Extinktionsmodul als Funktion des zugesetzten Volumens TCA-Lösung eingetragen. Es handelt sich wieder um 3 Legierungen mit Wismutgehalten von etwa 0,01%, 0,1% und 1%. Jedoch sind die Werte des Extinktionsmoduls so umgerechnet, daß sie für jeweils 500 mg von Legierungen mit den exakten Gehalten 0,01%, 0,1% und 1% gelten. Es ist bemerkenswert, daß durch passende Wahl der Maßstäbe, die im Verhältnis 1:10:100 stehen, die 3 Kurven sich genau zur Deckung bringen lassen. Mit zunehmender TCA-Konzentration nimmt der Extinktionsmodul nach einer S-förmigen Kurve zu und sein Betrag würde sich einem konstanten Endwert nähern, sofern man der untersuchten Lösung mehr als 24 ml TCA-Lösung zusetzen könnte. Bei der vorgeschriebenen Einwaage reicht jedoch bei bleireichen Legierungen in diesem Falle die maskierende Wirkung der Wein- und Citronensäure nicht mehr aus, um das Blei vor Reaktion mit dem TCA zu schützen. Es kann, vor allem bei zu rascher Zugabe der TCA-Lösung, zu Trübungen kommen. Darum muß man auf eine weitere Steigerung der Gelbfärbung durch größeren Zusatz von TCA-Lösung verzichten. Wir haben uns daher zu einer Zugabe von nur 20 ml TCA-Lösung, wie sie in der Arbeitsvor-

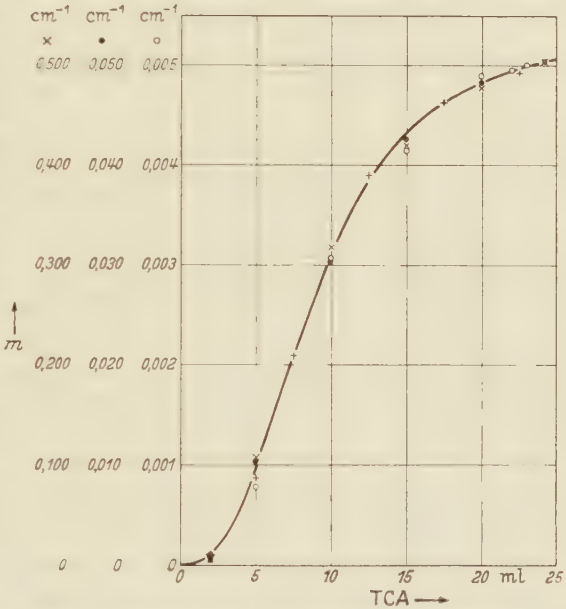

Abb. 3. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls von der Menge der zugesetzten TCA-Lösung. + sind theoretisch berechnete Werte.

schrift angegeben ist, entschlossen. Da man sich beim Arbeiten aber noch auf dem aufsteigenden Ast der Kurve in Abb. 3 befindet, muß die TCA-Menge genau dosiert werden. Aus diesem Grunde ist die Benutzung einer Bürette vorgeschrieben. Natürlich kann man auch eine Pipette verwenden, doch läßt sich der Meßkolben erfahrungsgemäß besser und bequemer schwenken, wenn man die TCA-Lösung aus einer Bürette zutropfen läßt. Je weniger Zinn die Legierung enthält, um so sorgfältiger muß das Umschwenken während des Zutropfenlassens der TCA-Lösung zur Vermeidung lokaler Übersättigungserscheinungen erfolgen. Bei zinnreichen Legierungen kann man die TCA-Lösung im Strahl einfließen lassen.

Wie bereits Leutwein[7] bei einer Kritik der Arbeit von Grosheim-Krysko[3] bemerkte, hat Weinsäure (und auch Citronensäure) in konzentrierter Lösung (wohl als Folge von Verunreinigungen) eine gelbliche Eigenfarbe. Letztere muß sich bei kleinen Wismutgehalten störend bemerkbar machen, sofern man sie nicht, wie unsere Arbeitsweise es vorschreibt, auskompensiert. Bei Verwendung eines Kompensationsgerätes ist die Eigenfarbe der Mischsäure ohne Einfluß auf das Ergebnis der Messung. Ebenso unwesentlich ist es, ob die bei der Auflösung der Legierung entstehenden Stickstoffoxyde in der recht viscosen Lösung bleiben oder nicht. Durch Anwendung des Kompensationsverfahrens wird ein Versetzen der Lösung mit Wasserstoffperoxyd, wie es zur Entfernung der nitrosen Gase oft empfohlen wird, überflüssig.

Nach Aufstellung der Analysenvorschrift, die sich übrigens schon einige Semester hindurch im Praktikum bewährt hat, haben wir sie an einer größeren Anzahl von Legierungen geprüft. Dabei zeigte es sich, daß die für zinnreiche Legierungen von einzelnen Industrielaboratorien angegebenen Wismutwerte nicht immer richtig waren. Wie Sonderuntersuchungen dann zeigten, waren sie stets zu klein. Auf Grund der in Tab. 1 (S. 257) dargestellten Versuche sind solche fehlerhaften Analysenergebnisse durchaus zu verstehen.

Tab. 3 gibt eine Zusammenstellung der von uns analysierten Proben*. Die in der Spalte „Bi Sollwert" stehenden Zahlen sind uns entweder von anderen Laboratorien angegeben oder von uns nach anderen Methoden ermittelt worden. Die Zahlen der Spalte „Bi gefunden" sind Mittelwerte aus einigen optischen Einzelbestimmungen. Der Bleigehalt wurde nicht bestimmt, sondern als Differenz gegen 100% ermittelt.

Wie man der Tab. 3 entnehmen kann, haben wir außer Legierungen auch noch eine Bleiasche und einen Anodenschlamm auf ihren Wismutgehalt untersucht. Der eigentlichen Bestimmung ging hier ein

* Gemessen gemeinsam mit den Herren Diedrich, Dohm, Lücke, Nöther, Werner und Wunderlich.

Kaliumcyanidaufschluß voraus. Der gewonnene Metallregulus wurde anschließend nach der Analysenvorschrift auf S. 258 behandelt.

Tabelle 3. *Zusammenstellung der Analysenergebnisse.*

Nr.	Pb %	Sn %	Sb %	As %	Cu %	Bi Sollwert %	Bi gefunden %	Bemerkungen
20	99,9	0,06	<0,004	<0,001	0,0009	<0,001	0,0009	
21	99,98	<0,001	<0,001	<0,001	<0,0004	0,0076	0,0076	
3	74,9	12,42	12,70			0,035	0,0337	
5	99,2	0,51	0,30			0,035	0,0341	
2	97,4	1,56	1,00			0,045	0,0430	
11	97,8	0,78	1,33	0,020	0,022	0,045	0,0454	Legierungen
25	79,8	9,73	10,38			0,048	0,0470	
1	97,6	0,77	0,56			0,055	0,0550	
22	99,4	0,02	0,5	<0,001	0,012	0,06	0,0630	
28	47,1	52,4	0,47		0,02	0,075	0,0754	
23	99,98	<0,001	<0,001	<0,001	0,0005	0,09	0,096	
27	51,3	46,2	2,25		0,02	0,27	0,268	
29	51,1	45,8	2,83	0,01	0,02	0,28	0,281	
7	~61	~4	~5			0,63	0,634	Bleiasche
14	5,4	82,1	6,71		2,80	2,92	2,92	Legierungen
34		66,8	3,94	0,34	0,13	3,70	3,71	
13	69,6	15,3	6,47		0,50	8,12	8,06	
8		8,99	10,41		4,14	23,55	23,59	Anodenschlamm
31	39,2	20,0				40,77	40,82	Legierg.

Sehr lehrreich ist das Beispiel der Legierung 31 mit 40,8% Bi. Der Wismutgehalt wurde von uns sowohl gravimetrisch als auch optisch bestimmt. Zum Zwecke der gravimetrischen Analyse wurden die Proben in Salpetersäure gelöst und die ausgeschiedene Zinnsäure gewaschen und abfiltriert. Im Filtrat wurde nach BLUMENTHAL[1] Wismut vom Blei mit Quecksilberoxyd abgetrennt und anschließend als Phosphat gefällt und ausgewogen. Parallel dazu wurden einige optische Bestimmungen des Wismutgehaltes durchgeführt. Während die optischen Messungen reproduzierbare Ergebnisse lieferten, waren die gravimetrischen Werte schwankend und außerdem viel geringer als die optisch ermittelten. Eine Sonderuntersuchung der abfiltrierten Zinnsäure und sämtlicher Filtrate führte zu den in Tab. 4 (S. 264) zusammengestellten Ergebnissen.

Je nach Art der Zinnsäurefällung fanden sich bis zu 3,69% Bi, — das sind etwas mehr als 9% des Meßwertes — im Zinnsäurerückstand. Das nach der Fällung mit Quecksilberoxyd zurückbleibende Filtrat erwies sich als absolut wismutfrei, womit erneut bewiesen wurde, daß das

Blumenthalsche Verfahren in seiner Kernoperation ausgezeichnet funktioniert. Bei der Fällung des Wismutphosphats ergab sich hingegen, daß das Filtrat nicht zu unterschätzende Mengen Wismut enthielt, die normalerweise der analytischen Erfassung entgehen. Je nach der Art der Wismutphosphatfällung konnten bis zu 0,78% — das sind 1,9% des

Tabelle 4.
Gravimetrische Bestimmung des Wismutgehaltes einer Legierung unter Berücksichtigung der in der Zinnsäure und im Phosphatfiltrat enthaltenen Wismutmengen.

Einwaage mg	Als Phosphat gefundener Wismutgehalt %	Von der Zinnsäure adsorbierte Wismutmenge %	Im Filtrat enthaltene Wismutmenge %	Gesamt-Wismutgehalt %
300,0	37,92	2,37	0,40	40,69
337,6	37,60	2,45	0,78	40,83
345,9	38,10	2,53	0,24	40,87
333,9	37,60	2,75	0,32	40,67
355,5	38,08	2,62	0,13	40,83
395,8	37,68	2,98	0,21	40,87
310,8	37,87	2,79	0,24	40,90
365,2	36,64	3,67	0,19	40,50
344,2	37,85	2,65	0,19	40,69
368,7	37,57	2,98	0,40	40,95
337,5	36,43	3,69	0,59	40,71
			Mittelwert	40,77

Meßwertes —, im Filtrat zurückbleiben. Im günstigsten Falle wurde durch Vernachlässigung des Wismuts im letzten Filtrat das Analysenergebnis absolut um 0,13% oder 0,32% des Meßwertes gefälscht. Im übrigen scheinen die Löslichkeitsverhältnisse für Wismutphosphat in salpetersaurer Lösung und die Übersättigungserscheinungen noch nicht restlos geklärt zu sein[6].

Addierte man zu dem gefundenen Hauptwert die im Zinnsäurerückstand und im Phosphatfiltrat enthaltenen Wismutmengen, so erhielt man den gleichen Betrag wie bei der in Tab. 5 wiedergegebenen optischen

Tabelle 5. *Optische Bestimmung des Wismutgehaltes einer Legierung.*

Ermittelter Wismutgehalt %	40,88	41,09	40,68	40,73	40,82	40,72
Mittelwert %			40,82			

Messung. Der Unterschied beider Analysenarten besteht nur darin, daß der Zeitaufwand beim gravimetrischen Verfahren etwa 24 Std beträgt, während man bei optischer Messung dasselbe Ergebnis ohne Mühe und besondere Vorsichtsmaßregeln in der gleichen Anzahl von Minuten erhalten kann.

Zwar ohne besondere Bedeutung für den Analytiker aber doch von allgemeinem Interesse ist die Frage nach der Natur des in der gelben Lösung vorliegenden Bi-TCA-Komplexes, der zur quantitativen optischen Bestimmung von Wismut benutzt wird. Mit dieser Frage scheint man sich noch nicht eingehender befaßt zu haben. Von Hofmann und Gonder[4], sowie Dubský, Okáč und Okáč[2] u. a. sind kristallisierte Verbindungen isoliert worden, die auf ein Wismutatom 1—6 Moleküle TCA enthalten. Man kann nun die in Abb. 3 (S. 261) wiedergegebene Abhängigkeit des Extinktionsmoduls von der Menge des zugesetzten TCA heranziehen, um die Frage zu klären, um welchen Komplex es sich bei den Lösungen, mit denen wir gearbeitet haben, handelt.

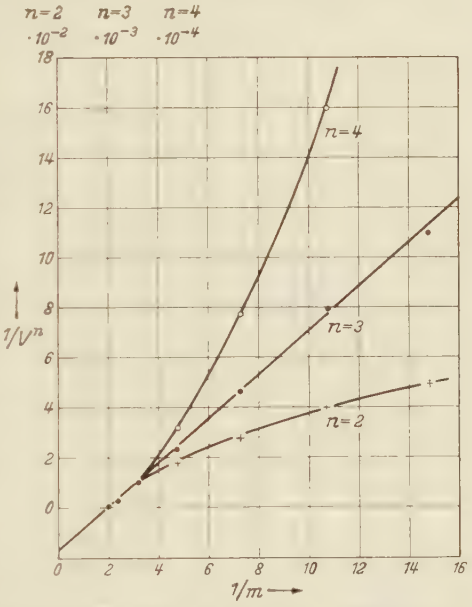

Abb. 4. Graphische Auswertung der Gleichung zur Untersuchung der Zusammensetzung des Bi-TCA-Komplexes.

Enthält der fragliche Komplex auf 1 Atom Bi n Moleküle TCA, und ist in der Lösung ein großer Überschuß von TCA vorhanden, so läßt sich ableiten, daß der Extinktionsmodul m als Funktion des zugesetzten Volumens v der TCA-Lösung durch die Gleichung:

$$m = A \cdot c \cdot \frac{v^n}{k + v^n} \tag{1}$$

gegeben ist, wobei c der Wismutgehalt der Legierung, A und k Konstanten sind. Der Modul m ist also dem Bi-Gehalt proportional (Deckung der 3 Kurven in Abb. 3, Gültigkeit des Beerschen Gesetzes). Durch eine kleine Umformung der Gl. (1) erhält man:

$$\frac{1}{v^n} = \frac{Ac}{k} \cdot \frac{1}{m} - \frac{1}{k} = C \cdot \frac{1}{m} - \frac{1}{k}. \tag{2}$$

Für eine bestimmte Wismutkonzentration ist C eine Konstante. Trägt man also in einem Koordinatensystem $\frac{1}{v^n}$ (n probeweise = 2, 3, 4 usw. gesetzt) gegen den reziproken Extinktionsmodul auf, so muß die S-förmige Kurve in Abb. 3 bei passend gewähltem n in eine gerade Linie übergehen. Abb. 4 zeigt, daß für $n = 3$ dies tatsächlich der Fall ist,

während für $n = 2$ und $n = 4$ sich nach verschiedenen Richtungen gekrümmte Kurven ergeben. Damit ist erwiesen, daß bei den in unserem Verfahren verwendeten Lösungen im Bi-TCA-Komplex auf ein Atom Wismut 3 Moleküle TCA kommen. Von dieser Voraussetzung ausgehend, läßt sich der Verlauf der Kurve in Abb. 3 berechnen. Einige der theoretisch berechneten Werte sind in der Kurve (—) eingetragen.

Zusammenfassung.

Es wird eine optisch-analytische Vorschrift gegeben, mit deren Hilfe Wismut über einen Bi-TCA-Komplex in Blei-Zinnlegierungen quantitativ bestimmt werden kann. Unter Benutzung des Leitz-Kompensationsphotometers oder des Zeiß-Elko II wurden Wismutgehalte zwischen 0,0009 und 40,8% gemessen. Durch eine Sonderuntersuchung wird die Zusammensetzung des verwandten Bi-TCA-Komplexes ermittelt. Es wird ferner gezeigt, daß bei gravimetrischen Wismutbestimmungen sehr erhebliche Fehler eintreten können.

Den in den Fußnoten genannten Mitarbeitern danke ich für ihre Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für apparative Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur.

[1] Blumenthal, H.: Diese Z. **78**, 206 (1929). — [2] Dubský, J. V., A. Okáč u. B. Okáč: Z. anorg. allg. Chem. **216**, 386 (1934); vgl. diese Z. **97**, 97 (1934). — [3] Grosheim-Krysko, K. W.: Diese Z. **121**, 399 (1941). — [4] Hofmann, K. A., u. K. L. Gonder: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 242 (1904); vgl. diese Z. **94**, 162 (1933). — [5] Jílek, A.: Chem. Listy **14**, 165 (1920); vgl. diese Z. **96**, 267 (1934). — [6] Kürthy, L., u. H. Müller: Biochem. Z. **147**, 377 (1924); vgl. diese Z. **80**, 388 (1930). — Kešāns, A. (A. Keschan): Latvijas Univ. Raksti (Riga) Chem. Ser. **1**, 65 (1929). — Kešans, A.: Diese Z. **97**, 287 (1934). — Kešāns, A.: Diese Z. **125**, 6 (1943). — [7] Leutwein, F.: Beih. Z. Ver. dtsch. Chem. **48**, 110 (1944). — [8] Mahr, C.: Diese Z. **94**, 161 (1933). — [9] Mahr, C.: Diese Z. **97**, 96 (1934). — [10] Pohl, H.: Angew. Chem. **64**, 608 (1952); vgl. diese Z. **140**, 66 (1953). — [11] Sensi, G., u. S. Seghezzo: Ann. Chim. applicata **19**, 392 (1929); vgl. diese Z. **94**, 162 (1933). — [12] Thiel, A., u. W. Thiel: Chem. Fabrik **5**, 410 (1932); vgl. diese Z. **94**, 174 (1933).

Prof. Dr. E. Asmus, Münster (Westf.), Hindenburgplatz 55.

Aus dem Chem.-physiol. Institut am Allg. Krankenhaus St. Georg, Hamburg.

Eine neue Technik der Ausführung der Cronheim-Ware'schen Reaktion.

Von

K. F. Körner.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 18. März 1954.)

I.

Die Cronheim-Waresche Reaktion beruht auf Folgendem: Wird eine saure, wäßrige Lösung des Indicatorfarbstoffes Bromkresolpurpur mit Benzol ausgeschüttelt, so stellt sich für den Farbstoff ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Benzolschicht ein, und zwar tritt bei gleichmäßig fallendem p_H-Wert in steil ansteigendem Maße Farbstoff in die Benzolschicht über (Tab. 1).

Tabelle 1.

Temperatur °C	Die Wasserschicht hat den p_H-Wert			
	6,0	5,5	5,0	4,5
	Die Cronheim-Waresche Reaktion ergibt die Leerwertextinktionen			
25	0,050	0,116	0,320	0,928
20	0,046	0,106	0,292	0,854
15	0,040	0,096	0,244	0,760

Enthält nun die wäßrige Schicht außerdem die Salze gewisser organischer Basen, z. B. Polamidon (2-Dimethylamino-4,4-diphenylheptanon-(5)-hydrochlorid), Dolantin (4-Phenylpiperidin-4-carbonsäureäthylesterhydrochlorid), Pervitin (1-Phenyl-2-methylaminopropan-hydrochlorid), so nimmt der Farbstoffgehalt der Benzolschicht zu, wobei gleichzeitig die Base quantitativ in letztere übertritt. Auf diesem Effekt basiert die analytische Bedeutung der Reaktion. Die Farbstoffzunahme hängt im einzelnen ab von

1. der Art der vorliegenden Base,
2. der Menge der Base — und zwar scheint sie dieser im allgemeinen direkt linear proportional zu sein,
3. dem p_H-Wert der Wasserschicht,
4. der Farbstoffkonzentration der Wasserschicht,
5. der Temperatur,
6. der Farbstoffcharge — Bromkresolpurpur kommt in unterschiedlicher Qualität auf den Markt, eine Standardisierung ist noch nicht erreicht.

Der Mechanismus der Reaktion ist unbekannt und gleichfalls die Natur der benzollöslichen Basen-Farbstoff-Wasserverbindung. Man beobachtet lediglich, daß mit ihrer steigenden Konzentration die Benzolschicht zunehmend gelb gefärbt wird, was nicht eintritt, wenn durch Wahl eines entsprechenden p_H-Wertes der Wasserschicht eine gleich große Farbstoffmenge ohne organische Base im Benzol gelöst wird. Die Gelbfärbung zeigt ein Absorptionsmaximum bei etwa 390—400 mμ, bei Erhöhung bzw. Erniedrigung des p_H-Wertes der Wasserschicht erscheint sie dem Auge grünstichiger bzw. reiner gelb. Für ihre Intensität scheint das Lambert-Beersche Gesetz zu gelten, d. h. sie ist der Menge der Base direkt linear proportional. Durch einmaliges Schütteln mit wäßrigem Alkali wird der Farbstoff der Benzolschicht vollständig entzogen; das Gleiche tritt ein beim Trocknen mit Na_2SO_4 und ein teilweiser Entzug erfolgt beim Passieren eines trockenen Filters.

II.

In Anbetracht des unbekannten Mechanismus der Reaktion interessierte besonders ihre Reproduzierbarkeit. Cronheim und Ware extrahieren 20 ml Wasserschicht (p_H 5,3) zweimal mit je 50 ml Benzol, zentrifugieren die vereinigten Benzolauszüge, extrahieren sie mit 0,05 n NaOH-Lösung und messen die Extinktion der alkalischen purpurvioletten Lösung. Das Lambert-Beersche Gesetz ist weitgehend erfüllt. Bei Ausführung der Reaktion in dieser Form mit reinen Polamidonlösungen wurde beobachtet:

1. Wartet man 1, 2 oder 3 Std, ehe die Benzolauszüge weiterverarbeitet, d. h. mit Natronlauge extrahiert werden, so werden die Extinktionen teilweise um etliche Prozente geringer als die ohne Wartezeit gewonnenen Kontrollextinktionen.

2. Verzichtet man auf das Zentrifugieren der Benzolauszüge, so liegen die Extinktionen höher und untereinander gleichmäßiger als die der zentrifugierten Kontrollen.

Aus diesen beiden Gründen wurde folgende Abänderung vorgenommen: 3,5 ml Wasserschicht vom p_H-Wert 5,5 werden einmal mit 10 ml Benzol in einem 25 ml-Schüttelzylinder 1—2 min geschüttelt, nach 10 min wird ein aliquoter Teil der Benzolschicht abpipettiert, mit Natronlauge extrahiert, der alkalische Extrakt zur Entfernung suspendierter Benzoltröpfchen zentrifugiert und photometriert. Es sei betont, daß bei einmaligem Ausschütteln die Base quantitativ in die Benzolschicht geht. Enthält z. B. die Wasserschicht ursprünglich 1 mg Polamidon und wiederholt man mit (einem aliquoten Teil) der Wasserschicht die Benzolausschüttelung, so verhält sich (nach Umrechnung und Leerwertabzug) der Farbstoffgehalt des ersten zum Farbstoffgehalt des zweiten Benzolauszuges wie 200:1. Es wurde nun 5mal eine Polamidoneichkurve bei 2 verschiedenen

pH-Werten aufgestellt. Einen Teil der Messungen enthält Tab. 2. Trotzdem diese Werte schon untereinander gleichförmiger sind als die (nicht wiedergegebenen) nach der Originalvorschrift, so sind doch die prozentualen Abweichungen vom Mittelwert beträchtlich.

Tabelle 2. (Erklärung im Text.)

pH-Wert der Wasserschicht			
5,5		4,5	
Polamidongehalt der Wasserschicht			
0 µg	50 µg	0 µg	50 µg
0,093 + 5%	0,778 + 4%	0,295 — 13%	1,055 + 2%
0,083 — 5%	0,766 + 2%	0,380 + 12%	1,011 — 2%
0,095 + 7%	0,723 — 4%	0,341 + 1%	1,072 + 4%
0,079 — 9%	0,743 + 6%	0,373 + 10%	1,003 — 2%
0,091 + 3%	0,741 — 3%	0,303 — 10%	1,022 — 1%
0,088	0,750	0,338	1,033
Mittelwerte			

Die Prozentangaben sind die Abweichungen vom Mittelwert.

Für den Versuch, die Reproduzierbarkeit zu verbessern, war nun die folgende Beobachtung wichtig. Als die zeitliche Änderung des Farbstoffgehaltes der Benzolschicht untersucht wurde, ergab sich die überraschende Feststellung, daß diese Änderung — es handelt sich um Abnahme — entscheidend von dem jeweils benutzten Gefäß abhing. Die CRONHEIM-WARESche Reaktion wurde mit den 10fachen Mengen in 250 ml-Glasschüttelzylindern ausgeführt und in bestimmten Zeitabständen wurden 5 ml der Benzolschicht mit NaOH-Lösung extrahiert. Die Extinktionen, wie sie bei Verwendung der beiden sich am gegensätzlichsten verhaltenden Schüttelzylinder gemessen wurden, enthält Tab. 3.

Tabelle 3. (Erklärung im Text.)

Zeit (Std)	Schüttelzylinder	
	a	b
	Extinktion	
1/4	1,412	1,201
1/2	1,412	0,975
1	1,402	0,812
2	1,362	0,564
8	1,348	0,416
24	1,336	0,227

Schüttelzylinder b zeigte nach einiger Zeit mit bloßem Auge wahrnehmbare, unregelmäßig begrenzte Stellen, an denen sich purpurvioletter Farbstoff — also die im Alkalischen vorliegende Form — abgelagert hatte. Ähnliches läßt sich an manchen Pipetten, Zentrifugengläsern usw. beobachten. Oft handelt es sich um einen feinen, blauvioletten Schleier. Es lag nahe, für diesen Effekt das Alkali des Glases verantwortlich zu machen, und fortan wurde mit Quarzgerät gearbeitet. Dies ergab wider Erwarten nicht sofort eine bessere Reproduzierbarkeit, denn es mußte noch gelernt werden — auch eine überraschende Tatsache — daß die Quarzrohre nicht

„trocken" sein dürfen. Hierzu folgende eindrucksvolle Zahlen: Führt man nach III. (S. 271) die Reaktion bei 20° C mit 2 ml Wasser und dem Puffer (p_H 4,5) aus, so erhält man die Extinktion 0,854 (s. Tab. 1, S. 267). Verlängert man die unter III. mit 10 min angegebenen Trocknungszeiten der Quarzrohre auf 1—2 Std, so sinkt der Wert auf 0,7—0,8, und benutzt man die Rohre nach Trocknung bei 110° C und halbstündigem Abkühlen auf Zimmertemperatur, so findet man außerordentlich variable Werte: um 0,4 bei kurzem Schütteln (1 min), etwa 0,6 und darüber bei langem Schütteln (15 min). Der Wert 0,85 wird aber nicht erreicht.

Es sei an dieser Stelle folgender Punkt diskutiert. Nach dem Einpipettieren der Reagenzien von Raumtemperatur sei 1—2 min intensiv von Hand geschüttelt worden. ½—1 min später haben sich die Schichten getrennt und man sieht:

1. Es schweben winzige, wie Staub anmutende, mit bloßem Auge gerade noch erkennbare Partikelchen in der Benzolschicht und verbleiben in ihr stundenlang.

2. Nach wenigen Minuten bildet sich eine deutliche Opalescenz der Benzolschicht, die etwa innerhalb der folgenden Viertelstunde ihr Maximum erreicht und gleichfalls bestehen bleibt.

Annahme des Verf. zu 1: es handelt sich um nicht sedimentierte Tröpfchen der Wasserschicht.

Annahme des Verf. zu 2: während des Schüttelns erhöht sich die Temperatur des Inhaltes des Schüttelzylinders um 1—1½° C — vorausgesetzt, der Zylinder sei nur am Schliff angefaßt worden, — nicht etwa mit der ganzen Hand, in welchem Fall die Temperatur um mehrere Grade ansteigen würde. Entsprechend dieser Temperatur sättigt sich das Benzol mit Wasser — die Löslichkeit von Wasser in Benzol nimmt mit der Temperatur zu — und beim anschließenden Abkühlen auf Umgebungstemperatur scheidet sich wieder Wasser ab und verursacht die Opalescenz. Bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Umgebungstemperatur verschwindet bzw. verstärkt sich daher diese Opalescenz und tritt ferner in gleicher Weise auf bei Verwendung von Toluol oder Xylol statt Benzol, welche ein analoges Lösungsvermögen für Wasser haben.

Die Vorstellung von nichtsuspendierten Tröpfchen der Wasserschicht und die Tatsache, daß sie 100—1000fach farbstoffreicher als die Benzolschicht ist, erklärt, warum Cronheim-Ware[1] sowie Soehring-Löhr[2] die Benzolschicht vor der NaOH-Extraktion zentrifugieren und Vidic[3] sogar filtriert. Bei Verwendung von Quarzgerät ergaben jedoch nun Messungen an aliquoten Teilen, daß einerseits der Farbstoffgehalt der Benzolschicht mindestens 24 Std konstant bleibt, andererseits in diesem Zeitraum die Trübung verschwindet, weshalb sie vom Verf. als belanglos angesehen wird. Weniger belanglos wäre wahrscheinlich die Einführung neuer Glasoberflächen (siehe Tab. 4). Von 6 farbstoffhaltigen Benzolschichten, die

mehrere Tage gestanden hatten und infolgedessen völlig klar waren, wurden aliquote Teile mit Natronlauge extrahiert, und zwar a) direkt, b) nach Einfüllen in ein Zentrifugenglas ohne jedoch zu zentrifugieren. Der Minusbetrag von b) bezogen auf a) haftet an der Glaswand.

Tabelle 4. (Erklärung im Text.)

a)	0,063	0,106	0,137	0,162	0,198	1,376
b)	0,028	0,057	0,101	0,113	0,128	1,234

Um eventuelle, doch noch bestehende Bedenken bezüglich der Trübung zu zerstreuen, sei abschließend erwähnt, daß zur Erzielung einer Reproduzierbarkeit von etwa $\pm 1\%$ unter Wahrung der Temperaturkonstanz geschüttelt werden muß. Unter diesen Bedingungen bleibt bemerkenswerterweise die Benzolschicht völlig klar.

III.

Die Ausführung der CRONHEIM-WARE*schen Reaktion* kann erfolgen in Quarzreagensrohren („Bergkristall") 18 × 180 mm, ausgestattet mit einem 14,5 mm DIN-Hülsenschliff von 15—20 mm Mantellänge*. Zum Verschluß kann ein Glasstopfen benutzt werden. Die Rohre werden mit Wasser gefüllt aufbewahrt. Vor Gebrauch wird das Wasser ausgegossen und die Rohre werden umgekehrt in ein Becherglas gestellt, dessen Boden mit Filtrierpapier ausgelegt ist, wobei der größte Teil des der Innenfläche anhaftenden Wassers abläuft. Diese „Trocknung" soll etwa 10 min dauern. Nach diesem Zeitraum sind noch 20—30 mg Wasser im Rohr enthalten, was für die Analyse bedeutungslos ist. Der eventuell an der Mündung haftende Wassertropfen wird mit Filtrierpapier abgewischt, alsdann werden nacheinander einpipettiert: 0,5 ml Puffer, 1 ml Bromkresolpurpurlösung, 2 ml der zu untersuchenden neutralen Lösung und 11 ml Benzol (D.A.B. 6-Qualität ist ausreichend), was innerhalb von 20—30 min durchgeführt sein sollte. Arbeitet man mit 4—5 Rohren gleichzeitig, so lassen sich die gesetzten Fristen bequem einhalten. Anschließend wird geschüttelt. Falls die gewünschte Genauigkeit es erfordert, trägt man der Temperaturabhängigkeit der Reaktion Rechnung (siehe Tab. 1 und 5). Im vorliegenden Fall wurden die Quarzrohre $^1/_2$ Std in einer Durchflußkammer, angeschlossen an einen Hoepler'schen Ultrathermostaten, geschüttelt. Nach Schichtentrennung, also nach einigen Minuten — man kann aber auch länger warten, denn der Farbstoffgehalt der Benzolschicht bleibt mindestens 24 Std konstant — werden 10 ml Benzolschicht abpipettiert. Bei intensiver Gelbfärbung entnimmt man einen entsprechend kleineren Teil. Hierbei darf die Außenfläche der Pipette keinesfalls durch Spuren der farbstoffreichen Wasserschicht, wie sie besonders auf der Schliffläche haften, verunreinigt werden. Man verwendet eine Quarzpipette, die unter destilliertem Wasser aufbewahrt wird und unmittelbar vor der Benutzung durch Hindurchfließenlassen von absolutem Alkohol, Aceton und anschließendem Luftdurchsaugen getrocknet wird. Man läßt die Pipette in einen etwa 25 ml fassenden Stehkolben, der mit 11 ml 0,05 n Natronlauge beschickt ist, auslaufen, spült sie durch dreimaliges Hochsaugen der Lauge bis zur Marke und läßt sie dann in der üblichen Weise 10—15 sec an der Kolbenwand ablaufen. Durch kurzes Schütteln (1 min) geht der Farbstoff quantitativ in die Lauge über. Sie ist dann durch suspendierte Benzoltröpfchen mehr oder minder trübe, was durch kurzes

* Rohre und Pipetten wurden von der Westdeutschen Quarzschmelze, Geesthacht (Elbe), geliefert.

Zentrifugieren (3 min) beseitigt wird. Anschließend wird photometriert. Das Absorptionsmaximum des purpurvioletten Farbstoffes liegt zwischen 560 und 600 mμ. Die Farbintensität nimmt nach einigen Stunden meßbar und nach einem Tage um einige Prozente ab. Die Berechnung erfolgt an Hand von Eichwerten, die mit bekannten Polamidon-, Dolantin-, usw. -Mengen und *derselben* Bromkresolpurpurcharge gewonnen wurden.

Eine große Zahl von Doppel- und Mehrfachbestimmungen nach der vorstehenden Vorschrift ergab eine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von $\pm$ 1%. Sämtliche aufgeführten Messungen wurden mit dem Leitzschen Elektrophotometer in 20 mm Schicht, bzw. auf diese umgerechnet, gemacht.

Die Quarzrohre werden direkt nach der Benutzung mit Leitungs- und destilliertem Wasser gespült und einige Zeit mit destilliertem Wasser geschüttelt. Nach sehr langem Nichtgebrauch können sie unter Leitungswasser gründlich ausgebürstet werden. Behandlung mit Chromschwefelsäure ist nicht zu empfehlen, da bekanntlich Quarz hartnäckig Reste zurückhält, die vollständig nur durch 1—2tägiges Stehen in heißem Wasser herausgelöst werden

Benutzte Reagenzien. Bei den Pufferlösungen handelt es sich um die üblichen Phosphatmischungen, jedoch 10/15 m statt 1/15 m in Anbetracht der großen p_H-Abhängigkeit der Reaktion. Die Bromkresolpurpurlösung wird folgendermaßen bereitet. 500 mg Farbstoff werden erst mit etwa 200 ml Wasser und dann mit 8 ml 0,1 n NaOH-Lösung versetzt, $^1/_2$ Std geschüttelt, filtriert und auf 250 ml aufgefüllt. Sie hält sich mehrere Wochen fast unverändert. Sämtliche Lösungen überschichtet man mit etwas Benzol, um das Wachstum von Mikroorganismen zu hemmen.

IV.

Über den Einfluß der Farbstoffkonzentration der Wasserschicht ist Folgendes zu sagen. Benutzt man nacheinander 0,05-, 0,1-, 0,15-, 0,2-, 0,25-, 0,5%ige Farbstofflösungen und führt jeweils mit den Polamidonmengen 25, 50, 100 μg die Reaktion aus, so ergibt die graphische Darstellung der Extinktion (Ordinate), bezogen auf die Polamidonmenge (Abszisse), die Abb. 1. Bei jeder einzelnen der 6 Farbstofflösungen beobachtet man weitgehend lineares Ansteigen der Extinktion mit der Menge — es sind somit 6 Geraden zu sehen — und zwar entspricht die flachste der niedrigstprozentigen, die nächststeilere Gerade der nächsthöherprozentigen Lösung usw. Während nun die Farbstoffkonzentrationen ansteigen im Verhältnis 1:2:3:4:5:10, sieht man sofort, daß die Steigungen der zugehörigen Geraden keinesfalls im gleichen Ausmaß wachsen. Ja, im Gegenteil, sie wachsen zum Schluß kaum noch, d. h. die Empfindlichkeit der Reaktion kann durch Verwendung höher konzentrierter Farbstofflösungen nur in begrenztem Maße gesteigert werden.

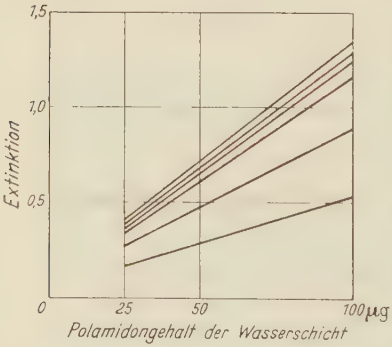

Abb. 1.

V.

Den Einfluß von p_H-Wert und Temperatur veranschaulicht Tab. 5. Die Basen verhalten sich individuell. Führt man z. B. die Reaktion bei 20° C und p_H 6,0 bzw. 5,5 aus und enthält die Wasserschicht a µg Chinin-HCl, so findet man die Extinktionen $a \cdot 1{,}025 : 50$ bwz. $a \cdot 1{,}036 : 50$. Der Quotient 1,036:1,025 aus diesen Extinktionen beträgt 1,01 oder, genauer ausgedrückt, liegt zwischen $(1036 + 10) : (1025 - 10) = 1.03$ und $(1036 - 10) : (1025 - 10) = 0.99$, da der methodische Fehler $\pm$ 1% beträgt. Für reines Dolantin liegt dieser Quotient zwischen 1,49 und 1,55; für aus Harn isoliertes beträgt er 1,2 und desgleichen ist er erniedrigt in alten Dolantinlösungen.

Tabelle 5.

Die Wasserschicht enthält die angegebene Menge Base, die CRONHEIM-WARESche Reaktion ergibt die zugehörigen Extinktionen, von welchen die jeweiligen Leerwertextinktionen aus Tab. 1 bereits abgezogen sind.

Temperatur ° C	p_H-Wert der Wasserschicht			
	6,0	5,5	5,0	4,5
	50 µg Polamidon			
25	0,864	1,122	1,124	1,038
20	0,922	1,106	1,130	1,032
15	0,950	1,092	1,124	1,045
	50 µg Dolantin			
25	0,720	1,166	1,236	1,128
20	0,771	1,172	1,210	1,120
15	0,844	1,184	1,200	1,112
	150 µg Pervitin			
25	0,742	1,002	1,042	0,956
20	0,662	0,891	0,920	0,840
15	0,596	0,766	0,802	0,724
	50 µg Chinin-HCl			
25	1,036	1,066	1,030	0,996
20	1,025	1,036	1,031	0,990
15	1,020	1,016	1,036	0,986

Die Temperaturabhängigkeit ist ebenfalls sehr unterschiedlich — etwa Null beim Chinin-HCl, groß beim Pervitin — und zudem p_H-abhängig, wobei sich mit der Änderung des p_H-Wertes nicht nur ihr Betrag sondern auch gelegentlich ihr Vorzeichen ändert — (vergleiche Polamidon, p_H 6,0 mit Polamidon p_H 5,5 oder Dolantin. p_H 6,0, p_H 5,5 mit Dolantin p_H 5,0, p_H 4,5).

VI.

Die praktische Bedeutung der CRONHEIM-WARESchen Reaktion beruht zur Zeit auf ihrer Verwendung zur quantitativen Bestimmung einiger

suchterzeugender Basen — Polamidon, Dolantin, Pervitin — im menschlichen Harn. Für diesen Fall sei eine Methodik mitgeteilt, von welcher der Verf. glaubt, daß sie der üblichen Superfiltrolmethode gleichwertig ist.

25 ml Harn werden alkalisch gemacht und 1mal mit Äther extrahiert. Es empfiehlt sich als Äthervolumen das $1^1/_2$—2fache vom Harnvolumen zu wählen, es treten dann auch bei höchstkonzentrierten Harnen — vorausgesetzt, daß sie eiweißfrei sind — nie Emulsionen auf, was bemerkenswerterweise häufiger vorkommt, wenn das Äthervolumen gleich groß oder gar kleiner als das des Harnes ist. Die Basen gehen sofort quantitativ sowohl aus hydrogencarbonat- als auch ätzalkalischem Harn in die Ätherschicht. Diese wird nach Filtrieren 3mal mit je 1 ml 0,05 n Salzsäure extrahiert. Man sammelt diese Auszüge in einem auf 0,1 ml graduierten Gläschen, stellt es für $^1/_2$ Std in heißes Wasser, um den gelösten Äther zu vertreiben, neutralisiert zunächst mit 0,5 n NaOH-Lösung, dann mit 0,005 n NaOH-Lösung gegen Bromkresolpurpur, liest das Volumen ab und führt mit 2 ml die Reaktion aus.

Über die Menge unbekannter, eine positive Reaktion verursachender Substanzen, wie sie im Harn von Personen vorkommen, welche keinerlei Medikamente in den Vortagen der Untersuchung genommen hatten, orientiert Tab. 6.

Tabelle 6.

Versuchsperson									
G. K.	M. K.	I. H.	H. M.	F. F.	K. K.	D.	K.	T.	L.
9	4	8	14	19	15	12	11	21	19

Harnblindwert ausgedrückt in μg Polamidon je 100 ml Harn.

Dieser Blindwert ist gegenüber dem 10—50fach höheren Wert bei bestehender Sucht bedeutungslos.

Der qualitative Nachweis, welche Base im jeweiligen Fall vorliegt, und vor allem der Nachweis, daß es sich nur um die Anwesenheit einer einzigen Base handelt, erfolgt mit den üblichen Reaktionen. Für den in praxi selteneren Fall, daß 2 oder gar mehrere Basen nebeneinander nachgewiesen werden — wenn z. B. ein Polamidonsüchtiger infolge einer Erkältung ein chininhaltiges Mittel eingenommen hat, wobei viel Chinin neben (relativ) wenig Polamidon im Urin erscheint — ist ein verläßlicher Trennungsgang noch nicht bekannt. Eine quantitative Aussage und das Ziehen von Konsequenzen hätten dann wohl im allgemeinen zu unterbleiben.

Abschließend sei das Verhalten einiger praktisch bedeutsamer Verbindungen erwähnt.

Eine positive Reaktion geben außer den bereits Genannten: Strychnin, Pantocain, Dromoran, Cliradon.

Eine negative geben: Cardiazol, Coffein, Coramin, Sympatol, Suprifen, die Morphinbasen und viele Pyrazolderivate.

Literatur.

[1] Cronheim, G., and P. A. Ware: J. Pharmacol. exp. Therapeut. **92**, 98 (1948). — [2] Soehring, K., u. H. Löhr jr.: Pharmazie **5**, 569 (1950). — [3] Vidic, E.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **212**, 339 (1951); vgl. diese Z. **135**, 454 (1952).

Dr. med. Dipl.-Chem. K. F. Körner, Hamburg, Allgem. Krankenhaus St. Georg.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Banaras Hindu Universität, Banaras (Indien).

Die Endpunktsanzeige durch Jodmonochlorid bei der Oxydation von Rhodanid durch Kaliumpermanganat.

Von

G. S. Deshmukh und **M. K. Joshi.**

(Eingegangen am 22. März 1954.)

Die quantitative Bestimmung von Rhodanid basiert auf der Oxydation seines Schwefelatoms zu Sulfat und kann entweder durch Bestimmung des Verbrauches an oxydierendem Reagens durchgeführt werden oder durch Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure. Bei Zugabe von Kaliumpermanganat zu einer angesäuerten Lösung von Kaliumrhodanid soll folgende Reaktion eintreten[9]:

$$5\ KSCN + 12\ H_2SO_4 + 6\ KMnO_4 = 11\ KHSO_4 + 6\ MnSO_4 + 5\ HCN + 4\ H_2O \qquad (I)$$

Grossmann und Holter[3] beobachteten jedoch, daß der oben angegebene Prozeß unvollständig verläuft und daß nur ungefähr 95% des Rhodanids oxydiert werden. Außerdem ist nach Schröder[4] die Art des Zusatzes von Kaliumpermanganat bei dieser Methode sehr wichtig; diese wird verbessert, wenn man einen Überschuß an Oxydationsmittel zugibt und dann mit H_2O_2 oder Oxalsäure zurücktitriert.

Es ist bekannt, daß gewisse Oxydationsreaktionen, welche unter gewöhnlichen experimentellen Bedingungen zu langsam und/oder unvollständig verlaufen, quantitative Ergebnisse bringen, wenn man Jodmonochlorid zusetzt. Es hat sich tatsächlich gezeigt, daß der Jodmonochloridendpunkt bei allen oxydierenden Maßlösungen verwendet werden kann, welche Jod rasch und vollständig zu JCl oxydieren[5]. Die Oxydation von Jodid und von As_2O_3 kann durch Standard-Cersulfatlösung oder -Permanganatlösung bewirkt werden[1, 6, 7, 8].

Man hat aber bisher nicht versucht, das Jodmonochlorid bei der Kaliumrhodanid-Kaliumpermanganatreaktion zu verwenden. Als wir die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode zur Rhodanidbestimmung kritisch prüften, erhielten wir die im folgenden mitgeteilten Resultate.

Arbeitsweise. 10 ml der Kaliumrhodanidlösung wurden in einer konischen Stöpselflasche mit 10 ml Jodmonochlorid und soviel konzentrierter Salzsäure versetzt, daß der Säuregrad der Lösung am Ende der Titration 1,5—2 n war. Die benötigte Menge an Salzsäure wurde vorher bestimmt. Man setzte dann 5 ml Tetrachlorkohlenstoff hinzu und titrierte die Lösung bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganatlösung, welche vorher gegen Natriumoxalat eingestellt worden war. Während des Zusatzes von Permanganat wurde die Lösung kräftig umgeschwenkt; die Titration wurde dann tropfenweise zu Ende geführt, bis die Jodfarbe aus der Tetrachlorkohlenstoffschicht gerade vollständig verschwand. Während des Umschwenkens und Eintropfens der Permanganatlösung wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, den Verlust an Jod möglichst klein zu halten. Aus dem Verbrauch an Permanganatlösung kann der Gehalt der Lösung an Rhodanid nach Gleichung (I) berechnet werden: 1 ml 0,1 n $KMnO_4$ entspricht 0,001616 g KSCN. In Tab. 1 wird eine Übersicht über die Resultate gegeben.

Tabelle 1. *Endgehalt an Salzsäure 1,5—2 n.*

Versuchs-Nr.	Normalität der KSCN-Lösung	Angew. KSCN-Lösung ml	Konz. der $KMnO_4$-Lösung	Verbr. an $KMnO_4$-Lösung ml	g KSCN gefunden		Abweichung %
					nach Volhard	mit $KMnO_4$	
1.	0,002243 n	5,0	0,02238 n	3,0	0,001087	0,001085	0,20
2.	„	10,0	„	6,0	0,002174	0,002170	0,20
3.	„	20,0	0,04475 n	6,0	0,004351	0,004341	0,23
4.	0,004094 n	10,0	„	5,5	0,003971	0,003979	0,18
5.	„	20,0	„	11,0	0,007942	0,007952	0,20
6.	„	25,0	„	13,7	0,009927	0,009908	0,20
7.	0,002243 n	50,0	„	15,05	0,01088	0,01088	0,0
8.	0,04094 n	10,0	0,1097 n	22,35	0,03971	0,03964	0,18
9.	0,05605 n	10,0	0,1033 n	32,40	0,05439	0,05439	0,0
10.	„	15,0	0,1097 n	33,5	0,05956	0,05940	0,25
11.	0,04094 n	20,0	0,1074 n	45,4	0,07942	0,07884	0,75
12.	„	25,0	„	56,5	0,09926	0,09831	1,00

Es wurde beobachtet, daß die Einhaltung des Säuregrades zwischen 1,5—2 n eine wesentliche Voraussetzung für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Resultate ist. Unter diesen Arbeitsbedingungen ist der Endpunkt scharf; das Verschwinden der Jodfarbe aus der Tetrachlorkohlenstoffschicht fällt mit dem Auftreten einer hellrosa Farbe in der wäßrigen Schicht zusammen, welche charakteristisch für den visuellen Endpunkt bei Permanganattitrationen ist. Bei Anwesenheit von zuviel Salzsäure (wenn die Lösung mehr als 2,5 n salzsauer ist) nahm die wäßrige Schicht vor dem Verschwinden der Jodfarbe aus dem organischen Lösungsmittel einen braunen Ton an, und die Festlegung des Endpunktes war erschwert. Wenn diese Schwierigkeit auch nicht auftrat, wenn der Gesamtsäuregehalt kleiner als 1,5 n war, so verursachte doch jedes Abweichen von den als günstig ermittelten Säurekonzentrationen fehlerhafte und nicht miteinander übereinstimmende Resultate.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen lassen es möglich erscheinen, mit Hilfe von Kaliumpermanganat verschiedene Metalle zu bestimmen,

die stabile Rhodanidkomplexe bilden. Eine interessante Anwendung des Verfahrens für die Bestimmung von Cer mit Hilfe der Cer(IV)-sulfat-Rhodanidreaktion, die kürzlich in diesem Laboratorium untersucht wurde[2], wird noch weiter bearbeitet werden.

Wir möchten Herrn Prof. S. S. Joshi unseren besonderen Dank aussprechen für seine Ratschläge und sein freundliches Interesse an dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird ein volumetrisches Verfahren für die Bestimmung von Rhodanid beschrieben, das auf der quantitativen Oxydation durch Permanganat in Gegenwart von Jodmonochlorid beruht. Die Oxydationsreaktion ist empfindlich gegenüber der Säurekonzentration und gibt richtige Werte, wenn die Lösung 1,5—2 n an Salzsäure ist. Es wird die Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung von Metallen, welche stabile Rhodanidkomplexe bilden, und auf die indirekte Bestimmung von Cer vorgeschlagen.

Literatur.

[1] McCulloch, N.: Chem. News **57**, 135 (1888); vgl. diese Z. **31**, 701 (1892). — [2] Deshmukh, G. S., and B. R. Sant: Proc. Indian. Acad. Sci. **37**, 504 (1953). — [3] Grossmann, H., u. L. Hölter: Chemiker-Ztg. **33**, 348 (1909). — [4] Schröder, K.: Vgl. H. E. Williams, Cyanogen Compounds, S. 392, 1948. — [5] Swift, E. H.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 894 (1930); vgl. diese Z. **84**, 137 (1931). — [6] Swift, E. H., and C. H. Gregory: J. Amer. chem. Soc. **52**, 901 (1930); vgl. diese Z. **88**, 284 (1932). — [7] Willard, H. H., and F. Fenwick: J. Amer. chem. Soc. **45**, 624 (1923). — [8] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1368 (1928); vgl. diese Z. **79**, 360 (1930). — [9] Williams, H. E.: Cyanogen Compounds, S. 392. London: Edward Arnold & Co. 1948.

Dr. G. S. Deshmukh, Banaras Hindu University, Banaras (Indien).

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig
(Direktor: Prof. Dr. Theodor Boehm).

Beitrag zur photometrischen Bestimmung von Acetanilid, Lactophenin, Phenacetin, Rodilone, Tibatin und Tebethion in Arzneimitteln.

Von
J. Richter.

(Eingegangen am 5. April 1954.)

Im folgenden wird ein einfaches Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Acetanilid, Lactophenin, Phenacetin, Rodilone, Tibatin und Tebethion beschrieben, das auf der Überführung dieser Verbindungen in primäre Amine und deren Diazotierung mit anschließender Kupplung zu Azofarbstoffen beruht. Die Intensität der entstehenden Farbstofflösungen wird mit dem Pulfrich-Photometer gemessen.

Arbeitsvorschrift. Eine kleine Menge des zu untersuchenden Arzneimittels (Tabletten, Pulver, Zäpfchen, Flüssigkeiten), die nicht weniger als 1 und nicht mehr als 100 mg des zu bestimmenden Arzneistoffes enthält, wird auf einem Deckgläschen (zum Anfassen mit der Pinzette wird eine Ecke des Gläschens hochgeschmolzen) genau gewogen und mit diesem zusammen in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben gegeben. Man fügt 20 ml 12,5%ige Salzsäure hinzu und hält die Lösung 5 min lang (Siedesteinchen) am Rückflußkühler im Sieden.

Zur schnelleren Abkühlung gibt man dann durch den Kühler etwa 50 ml Wasser und zur annähernden Neutralisation 20 ml Natronlauge oder 25 ml Kalilauge (beide 15%ig) hinzu und füllt die Lösung auf 100 ml auf. 10 ml dieser Lösung werden gegebenenfalls nach entsprechender Verdünnung mit Wasser mit 5 ml 0,5%iger Natriumnitritlösung und 5 ml 0,1 n Salzsäure versetzt. Nach 3 min werden 5 ml 0,1%ige Thymollösung (in 1,5%iger Natronlauge) hinzugegeben und nach 2 min wird mit Filter S 47 bzw. S 50 (Schichtdicke 1 bzw. 0,5 cm) gegen einen Blindansatz die Extinktion der orangefarbenen bzw. roten Lösung gemessen. Falls die Extinktion einen höheren Gehalt der Lösung als 2 mg% errechnen läßt, ist die Bestimmung mit einer stärker verdünnten Lösung zu wiederholen.

Die gebildeten Farbstoffe sind beständig, die Extinktion ist im Bereich von 15 bis 25° C von der Temperatur unabhängig.

Ermittlung des Eichfaktors. 1 g einer Verreibung der Substanz mit Natriumchlorid im Verhältnis 1:50 (= 20 mg Säureanilid) wird in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben gebracht und wie vorstehend beschrieben behandelt.

Die Messungen werden mit Lösungen vorgenommen, die — bezogen auf die zu bestimmende Substanz — einen Gehalt von 1 bzw. 2 mg% aufweisen. Bei Acetanilid, Lactophenin und Phenacetin benutzt man das Filter S 47 und bei Tebethion Filter S 50 unter Verwendung der 1 cm-Küvette. Bei Rodilone und Tibatin arbeitet man mit 1 bzw. 2 mg%igen 4,4′-Diaminodiphenylsulfonlösungen. Zur Messung der roten Farbstofflösung sind bei diesen Bestimmungen das Filter S 50 und die 0,5 cm-Küvette zu verwenden.

Die Eichfaktoren F werden noch folgender Formel berechnet:

$$F = \frac{\text{Arzneistoffkonzentration der Lösung in mg\%}}{\text{Extinktion}}.$$

Tabelle der Eichfaktoren.

Verbindung	Filter	Schichtdicke cm	Faktor
Acetanilid	S 47	1	1,54
Lactophenin	S 47	1	2,17
Phenacetin	S 47	1	1,88
Tebethion	S 50	1	1,76
Rodilone	S 50	0,5	3,12
Tibatin	S 50	0,5	5,33

Die Berechnung der Arzneistoffkonzentration c in mg% der untersuchten Lösung wird nach der Formel

$$c = \text{Extinktion} \times \text{Eichfaktor}$$

vorgenommen.

Erläuterungen.

Durch Variation der Verseifungszeiten und durch vergleichende Versuche mit Anilin-, p-Phenetidin- und Diaminodiphenylsulfonlösungen wurde sichergestellt, daß die Verseifung praktisch in 5 min quantitativ verläuft.

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Methode und der dadurch bedingten großen Verdünnung der Lösungen kann auf die Filtration der Ausgangslösung (Tablettenfüllstoffe usw.) im allgemeinen verzichtet werden. Störungen durch Pyrazolonderivate und Salicylsäureverbindungen wurden nicht beobachtet.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Methode zur schnellen photometrischen Bestimmung von Acetanilid, Lactophenin, Phenacetin, Rodilone, Tibatin und Tebethion beschrieben. Die Verbindungen werden verseift, diazotiert und in Azofarbstoffe übergeführt.

Dr. Joachim Richter, Berlin-Friedrichshagen, Müggelseedamm 252.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Flammenphotometrie. H. Kick[1] bemängelt die zu großen Durchlässigkeitsbereiche verschiedener handelsüblicher, für Messungen bestimmter Filter und schlägt vor, zwecks Erhöhung der Trennschärfe *Kombinationen mehrerer Filter* anzuwenden. Er beschreibt sodann ein selbst zusammengestelltes, mit Sammelspiegel und Sperrschichtzelle ausgerüstetes *Flammenphotometer*, das mit den Filterkombinationen etwa die Empfindlichkeit der im Handel befindlichen Geräte erreichte. Anschließend berichtet der Verf. über die Ausgestaltung eines mit Geradsichtprisma ausgestatteten *Kleinspektroskops* nach Jansen-Hofmann (Dispersion C-F = 6° 13′, $1:f = 16$) zu einem Flammenspektrophotometer. Er versah dieses Instrument, vor dessen Eintrittsspalt der Brenner eines Schuhknecht-Waibel-Geräts aufgestellt wurde, mit einem Austrittsspalt und bildete diesen mittels einer Hilfslinse auf der Photokathode des am Fernrohrarm befestigten, lichtdicht gekapselten Multipliers ab. Zur Messung des Photostromes diente ein Spiegelgalvanometer. Die Veröffentlichung enthält Angaben über verschiedene, mit diesem improvisierten Flammenspektrophotometer durchgeführte Bestimmungen.

B. Zak, R. E. Mosher und A. J. Boyle[2] geben einen allerdings nicht in allen Einzelheiten zutreffenden *Überblick über die Entwicklung von Flammenspektrographie und Flammenphotometrie* und bringen anschließend Arbeitsvorschriften zur *Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in biologischem Material* wie Plasma, Harn usw. Zur Anregung dient fast in allen Fällen die Acetylen-Sauerstoffflamme; lediglich Calcium wird in der Naturgas-Sauerstoffflamme bestimmt. Die Arbeit, welche auch Angaben über den Einfluß viskositätserhöhender Stoffe wie Gelatine sowie die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Elemente enthält, ist in erster Linie für medizinische Laboratorien von Interesse.

---

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde **60**, 163—167 (1953). Landw. Hochschule, Hohenheim.

[2] Amer. J. clin. Pathol. **23**, 60—77 (1953). Detroit Receiv. Hosp., Providence Hosp. u. Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA).

M. G. Woldring[1] beschreibt den *Aufbau und die Arbeitsweise eines einfachen* Lange-*Flammenphotometers* sowie die zur Aufstellung der Eichkurven für die Bestimmung von Kalium und Natrium in Sputum, Harn und Serum erforderlichen Vorarbeiten, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann. Überraschend und interessant ist jedoch die Feststellung des Verf., daß die gegenseitige Beeinflussung von Kalium und Natrium in der heißen Acetylen-Preßluftflamme größer ist als in der kälteren Leuchtgas-Preßluftflamme. Der in der Veröffentlichung vertretenen Auffassung, daß Leuchtgas ganz allgemein geeigneter sei als Acetylen, kann der Referent allerdings keineswegs zustimmen. Beispielsweise ist die Bestimmung des Calciumgehalts von Seren in der Leuchtgas-Preßluftflamme praktisch nicht durchführbar. W. Schuhknecht.

Um bei der Verwendung des Flammenphotometers zur Analyse von biologischem Material den Einfluß störender Ionen auszuschalten, empfehlen W. M. Wallace, M. Holliday, Margaret Cushman und J. R. Elkington[2] die *Arbeitsweise mit „innerem Standard"*, als welcher Lithiumchlorid vorgeschlagen wird. Es lassen sich dann die Fehler kurvenmäßig darstellen und eliminieren. Der Bau und die Handhabung des Instrumentes werden eingehend beschrieben. Für die Kationen Eisen, Calcium und Magnesium ergibt sich nach der alten Methode in der Regel 0,2 mM/l zuviel, während durch Anwesenheit von Anionen nach der früheren Methode in der Regel zu wenig gefunden wird. Eine Reihe von Beleganalysen, die viel Natrium neben Kalium oder umgekehrt enthielten, demonstriert die Brauchbarkeit des Verfahrens. Es werden auch Beispiele für die Untersuchungen von Blutserum usw. gebracht. Der absolute Fehler wird für Natrium mit $\pm 2{,}1$ mM/l und für Kalium $+0{,}1$ mM/l angegeben. K. Hinsberg.

Von G. O. Schlütz[3] liegt eine Mitteilung vor, in der Bau und Anwendung eines *Hochfrequenz-Entladungsbrenners* zur quantitativen Mikrobestimmung von chemischen Elementen in biologischen und anderen Flüssigkeiten angegeben werden, und die im Hinblick auf eine Verwendung bei *flammenphotometrischen Messungen* besonderes Interesse verdient. Die Neuerung besteht einfach darin, daß ein Vakuumquarzrohr (bei 10^{-3} mmHg) als Brenner verwendet wird, welches aufgebrannte Elektroden besitzt, an die kapazitativ Hochfrequenzspannung angelegt wird. Das Rohr ist mit einer capillaren Einschnürung versehen, um einen Ort höchster Leuchtdichte der HF-Entladung zu fixieren. Die Lichtemission ist dann — von der Qualität der darin verdampften Lösung abgesehen — hauptsächlich von der angelegten Spannung und der aufgegebenen Wattleistung abhängig. Wird eine Probe (0,01 ml) Untersuchungsflüssigkeit in das mit der Wasserstrahlpumpe evakuierte Rohr eingelassen oder mittels eingebautem Zerstäuber darin zerstäubt, und wird anschließend abgeschmolzen, so ist die substanzverlustlose Untersuchung beliebig oft an der gleichen Probe reproduzierbar und kann darüber hinaus je nach aufgegebener Wattleistung (400 Watt UKW-Sender) vom geringsten Glühwert beginnend über alle Zwischenstufen bis hinauf zu 3000° C ausgeführt werden, da die Entladung nicht wandnah erfolgt und das Rohr bei kurz währenden Messungen auch dann noch nicht erweicht.

Über einzelne Mikrobestimmungen soll in Kürze berichtet werden. K. Cruse.

---

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 150—167 (1953). Pharmac. Weekbl. **87**, 725 (1952) [Holländisch]. Univ. Groningen.

[2] J. Labor. clin. Med. **37**, 621—629 (1951). Children's Med. Center, Boston, Mass., und Univ. Philadelphia, Pa. (USA).

[3] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **293**, 254—256 (1953). Diagnostisches Institut, Freiburg/Br.

F. W. Schroer und C. F. Bentley[1] verwenden den *Sauerstoff-Acetylenbrenner* des Beckman-Flammenphotometers 9200 für das Beckman-Flammenphotometer 10300. Wegen der kleineren Flamme des Brenners stellen sie einen konkaven Spiegel von 7,6 cm Durchmesser und einer Focuslänge von 14,5 cm dahinter.

K. Brodersen.

E. E. Strange[2] verwendet die Flammenspektrometrie *zur quantitativen Bestimmung des Lithiumgehaltes von Magnesium-Lithium-Aluminiumlegierungen*. Er bedient sich hierzu des Beckman-Spektrophotometers mit Zusatzeinrichtung für die Flammenanalyse und arbeitet folgendermaßen: Die gesamte Legierungsprobe im Gewicht von 1—5 g wird sogleich nach Eingang im Laboratorium genau gewogen und in 20—100 ml einer 1:1 verdünnten Salzsäure gelöst. Die Lösung wird in einen 1000 ml-Meßkolben übergeführt, abgekühlt und unter gründlichem Durchmischen zur Marke aufgefüllt; enthält die Probe mehr als 1% Lithium, entsprechend 50 mg Li 1000 ml Lösung, so muß ein aliquoter Teil dieser Lösung weiter verdünnt werden.

Die Lösung wird mit Hilfe der Beckmanschen Einrichtung zur Flammenanalyse, Modell 10300, bei einem Luftdruck von etwa 1,3 atü zerstäubt und in der mit 2,5 cm Gas- und 150 cm Sauerstoffdruck betriebenen Flamme angeregt. Die Intensitätsmessung erfolgt mit Hilfe eines Beckman-Spektrophotometers, dessen 2000 Megohm-Widerstand durch einen solchen von 10000 Megohm ersetzt wurde, bei der Wellenlänge $\lambda = 6708$ AE mit 100 μ Spaltbreite. — Der Verfasser prüfte in besonderen Meßreihen den Einfluß von Kalium, Natrium, Magnesium und Aluminium auf die Bestimmung des Lithiums. Bei diesen Versuchen ergab sich, daß die in Mg-Li-Al-Legierungen zu erwartenden Kalium- und Natriumgehalte den Lithiumwert nicht wesentlich fälschen, wohingegen die in großer Menge anwesenden Elemente Magnesium und Aluminium, welche die Intensität der Lithiumlinie herabsetzen, berücksichtigt werden müssen. Dies geschieht durch Zusatz entsprechender Mg- bzw. Al-Mengen zu den zur Eichung verwendeten Lithiumstandardlösungen, die 1—50 mg Li/1000 ml enthalten. Unter diesen Bedingungen sind die Ergebnisse der flammenspektrometrischen Lithiumbestimmung ausgezeichnet. Der Zeitaufwand für die Untersuchung von 12 lithiumhaltigen Legierungen soll 2 Std betragen.

E. A. H. Sims und L. Kaplow[3] beobachteten bei *Kalium- und Natriumbestimmungen* mit einem Barclay-Flammenphotometer beträchtliche Schwankungen der Meßwerte. Sie führten sie auf eine Verunreinigung der Luft des Arbeitsraumes mit alkalihaltigem Staub zurück und konnten sie durch folgende Maßnahmen beheben: 1. Die für das Ansaugen von Zusatzluft — aus dem Arbeitsraum — am Fuß des Brenners vorgesehene Öffnung wird verschlossen. Die Zusatzluft wird statt dessen einer zentralen Preßluftleitung entnommen und unter geringem Druck über einen fest mit dem Brennerrohr verbundenen Stutzen zugeführt. Auch die Aerosolzuführung wird fest mit dem Brennerrohr verbunden. 2. Die Flamme brennt in einem 80 mm weiten Kamin, der dauernd mittels eines der Preßluftleitung entnommenen Luftstroms gespült wird.

M. L. Cooley[4] beschäftigte sich mit der *flammenphotometrischen Bestimmung des Calciumgehalts von Futtermitteln*. Er prüfte in eingehenden Versuchen den Einfluß von Na, K, Mg, Mn, Co, Cu, Fe sowie P_2O_5 und stellte fest, daß K, Na und Mg — selbst

[1] Chemist-Analyst **42**, 75—76 (1953). Univ. Alberta, Edmonton, Alberta (Canada).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 650—651 (1953). Bureau of Mines, Rolla, Mo. (USA).

[3] J. Lab. clin. Med. **41**, 303—306 (1953). Univ. of Vermout und Lab. M. Flatcher Hosp., Burlington, Vt. (USA).

[4] Cereal Chem. **30**, 39—47 (1953). Gen. Mills, Inc., Minneapolis, Minn. (USA).

wenn ihre Konzentration das Mehrfache des Calciumgehalts beträgt — die Untersuchung nicht beeinträchtigen; ebensowenig störten die geringen, in Futtermitteln möglichen Mn-, Co-, Cu- und Fe-Gehalte. Ganz anders verhielt sich dagegen Phosphat: Mit steigendem P_2O_5-Gehalt der Proben sank die Intensität der Ca-Emission mehr und mehr ab, um schließlich beim Verhältnis P/Ca = 10 einen praktisch konstanten Endwert zu erreichen. Dieser Umstand ermöglichte es, den Einfluß des Phosphatgehaltes der Proben durch Zugabe von Ammonphosphatlösung zu Proben und Eichlösungen zu eliminieren. Verf. kam zu folgender Arbeitsvorschrift: 5 g Futtermittel werden langsam bei 600° C verascht, die Asche wird in 15 ml verdünnter Salzsäure (1:2) gelöst, filtriert und auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Stammlösung — bei kleinen Ca-Gehalten entsprechend mehr — werden in einen 100 ml-Maßkolben gebracht, mit 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml Ammonphosphatlösung versetzt [40 g $(NH_4)_2HPO_4$/100 ml], auf 100 ml aufgefüllt und gut gemischt. Gemessen wird mit dem Beckman-Flammenspektrophotometer bei Einstellung der Spalttrommel auf 0,5 und der Wellenlängentrommel auf 622 mμ unter Verwendung einer rotempfindlichen Photozelle. Zur Verringerung der Querempfindlichkeit[1] der Apparatur für Natrium mußte sowohl bei den Vorversuchen, als auch bei den Analysen ein Didymglasfilter in den Lichtweg eingeschaltet werden. Referent möchte angesichts der z. Zt. bestehenden Neigung, den Flammenspektrophotometern grundsätzlich vor den Flammenphotometern den Vorzug zu geben, hierauf besonders hinweisen. W. Schuhknecht.

G. O. Schlütz[2] gibt in einer kurzen Mitteilung die Bedingungen an, unter denen man bei Verwendung entsprechend kleiner Gefäße noch aus 0,1 ml Serum nach Enteiweißung mit Trichloressigsäure, *Calcium quantitativ als Oxalat* fällen kann. Bei Verwendung eines entsprechend konstruierten Zerstäubers, der bei einem verwendeten Volumen von 0,5 ml 10 sec lange Beobachtung gestattet, kann der in 0,5 ml 0,1 n Salzsäure gelöste Niederschlag *flammenphotometrisch* bestimmt werden. Auf eine spätere Arbeit wird verwiesen, in welcher über Ca-Bestimmungen in 0,01 ml und weniger Ausgangslösung berichtet werden soll. K. Hinsberg.

O. N. Hinsvark, S. H. Wittwer und H. M. Sell[3] bestimmten *Calcium, Strontium und Barium nebeneinander* mit Hilfe des Beckman-Flammenphotometers. Sie verwandten zur Anregung die Acetylen-Sauerstoffflamme und arbeiteten mit $HClO_4$-Lösungen, die 1—7 mg Erdalkalicarbonat/ml enthielten. Gemessen wurden bei Spaltbreiten von 0,13, 0,11 bzw. 0,16 mm die Wellenlängen 623 mμ (Ca), 681 mμ (Sr) bzw. 871 mμ (Ba). Die gegenseitige Beeinflussung der Erdalkalien, welche in besonderem Versuche ermittelt wurde, wird bei der Auswertung berücksichtigt. Interessanterweise beeinträchtigen Ca und Ba unter den Versuchsbedingungen die Sr-Bestimmung nicht, wohingegen Ca durch Sr und Ba durch Ca gestört werden. Die Ergebnisse der mitgeteilten Belegversuche stimmen gut mit den Sollwerten überein. W. Schuhknecht.

Röntgen-Fluorescenzspektrometer. I. Adler und J. M. Axelrod[4] halten die Anwendung der aus der Emissionsspektralanalyse bekannten *Methode des „inneren Standards" auf die Röntgen-Fluorescenzspektrometrie* zur Erzielung höherer Analysengenauigkeit für erforderlich. Das zu diesem Zweck gebaute Gerät enthält mehrere

[1] Über den Begriff der Querempfindlichkeit siehe W. Schuhknecht, Optik **10**, 276 (1953).

[2] Schweiz. med. Wschr. **1953**, 452.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 320—322 (1953). Michigan State College, East Lansing, Mich. (USA).

[4] J. opt. Soc. America **43**, 769—772 (1953). U.S. Geological Survey, Washington.

einfache „Meßelemente", jeweils bestehend aus Kollimator, Kristall und einer Winkelmeßeinrichtung mit GEIGER-MÜLLER-Zähler, die um die zentral gelagerte Röntgenröhre (Machlett OEG-50T) und die Probenhalterung angeordnet sind. Einer der Strahlungsempfänger (Winkelmeßkreis mit GEIGER-MÜLLER-Zähler) wird zweckmäßig mit einem Motor angetrieben. In Verbindung mit einem Geschwindigkeitsmesser und einem elektrischen Schreiber erleichtert diese Einrichtung das Aufsuchen von Linien. Die mit einem Gerät aus 2 Meßelementen erreichbare Reproduzierbarkeit der Messungen wird (auf Grund der ausführlich beschriebenen Analyse eines Nb-Mo-Gemisches aus 25 Einzelmessungen von Proben gleicher Zusammensetzung) mit $\pm$ 1,1% des Zählrohrimpulsverhältnisses (1,96) angegeben. Der Berechnung liegt das Verhältnis der Zählrohrimpulse für die Linien Mo Kα und Nb Kα zugrunde.

Eine Arbeitsvorschrift für die *Bestimmung von Niob in Bauxit* — mit Mo als „innerem Standard" — enthält Angaben über die Probenvorbereitung, die Herstellung der Eichproben sowie die verwendeten Anregungsbedingungen. Die Eichkurve verläuft im Konzentrationsbereich von 0,03—1,0% Nb_2O_5 linear. Verschiedene Begleitsubstanzen, z. B. Ilmenit und Titandioxyd, verfälschen das Analysenergebnis nicht. Der Vergleich der Analysenergebnisse von 4 Bauxitproben mit etwa 0,15% Nb_2O_5, die sowohl fluorescenzspektrometrisch als auch spektralanalytisch untersucht wurden, zeigt, daß die auftretenden Abweichungen in 3 Fällen weniger als 0,01% absolut, in einem Falle etwa 0,03% absolut betragen.

H. ZETTLER.

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Fluorescenzanalyse bespricht A. KRIEG[1] für das Gebiet der Untersuchung biologischer Objekte und insbesondere ihrer Fluorochromierung sowie deren Verwendung zu verschiedenen diagnostischen Zwecken in der Medizin. J. EISENBRAND.

Über neuartige Anwendungen der Fluorimetrie auf anorganischem, organischem, mineralogischem und biologischem Gebiet berichten auf einer Diskussionstagung CH. E. WHITE, MARY H. FLETCHER, T. E. FRIEDEMANN, F. KAVANAGH, E. E. LEININGER und J. K. MURATA[2]. Die Zahl der biologischen Anwendungen ist bei weitem am höchsten. — Das *8-Oxychinolin*, mit dem jedes damit fällbare Element fluorimetrisch bestimmt werden kann, ermöglicht Extraktion des Oxychinolin-Metallkomplexes und anschließende fluorimetrische Messung. Anwendungen: Bestimmung von Spuren von Al, Ga, In ohne Trennungsgang, Nachweis von Fluoriden, ferner von Zn und Li. — *Uranbestimmung*[3]. Die Natriumfluoridschmelzen mit Uransalzen fluorescieren brillant gelbgrün bei Bestrahlung mit UV-Licht. Die Intensität ist direkt proportional dem Gewicht des Urans in der Schmelze. Der Einfluß der Löscher Ce, Cr, Co, Au, La, Pb, Mn, Ni, Nd, Pt, Pr und Ag kann durch Verdünnung oder durch Fällung der Löscher oder durch Extraktion des U-Salzes mit Aluminiumnitrat in einem organischen Lösungsmittel beseitigt werden. Mit einem einfachen Photozellen-Photometer können noch 0,0005 μg U in 2 g Schmelze direkt bestimmt werden. Ein Feldgerät mit Batterie gestattet Messungen unabhängig vom Netzstrom. — *Geologische Anwendungen.* Ungefähr 10% von 1500 Mineralien fluorescierten. Man teilte sie in 2 Klassen ein: 1. solche mit Eigenfluorescenz, 2. Fluorescenz verursacht durch Verunreinigungen (Spuren). Die Fluorescenz ist oft der einzige Hinweis auf Verunreinigungen und hilft zu ihrer

[1] Klin. Wschr. **1953**, 350—356, Göttingen.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1965—1968 (1952).

[3] Der Bericht über die Bestimmung von Uran betrifft Arbeiten, die im Namen der US Atom Energie Commission ausgeführt wurden und wurde mit Genehmigung der Commission veröffentlicht.

Identifizierung und Lokalisierung. — *Abhängigkeit der Fluorescenz von p_H-Wert und Löschern.* Der bekannte Einfluß von Puffersubstanzen, Löschern und gelöstem Sauerstoff wird an Hand der Beispiele *Chinin, Anthranilsäure, Riboflavin, Thiochrom* gezeigt. Lichtabsorption und Fluorescenzlöschung gehen parallel bei Anthranilsäure und Chinin, nicht dagegen bei Riboflavin und Thiochrom. — *Biologische Anwendungen.* Hinweise auf Verbesserungen gegenüber früher referierten Arbeiten werden gegeben für *Citronensäure, Äpfelsäure,* Zersetzungsprodukte bei der *Zuckercaramelisierung.* Meßinstrumente mit weitem Empfindlichkeitsbereich sind hier zu empfehlen, besonders auch zum Studium der Adsorption an Adsorbenzien (Beispiel: *Riboflavin*). Als Lichtquellen genügen meistens Quecksilberlampen mit 3650 und 2537 Å. J. Eisenbrand.

Über die Fluorescenz in der Analyse funktioneller Gruppen der organischen Chemie gibt Marguerite Heros[1] ein zusammenfassendes Referat, in welchem gezeigt wird, daß die Aufnahme von Fluorescenzspektren keine Aussage über die funktionellen Gruppen eines organischen Stoffes zu machen gestattet, mit Ausnahme der Fluorescenzindicatoren. Jedoch kann die Untersuchung der Fluorescenzeigenschaften im Hinblick auf die *relativ* geringe Zahl von im Sichtbaren fluorescierenden Stoffen wertvolle Dienste zu ihrer analytischen Ermittlung leisten. Als praktische Beispiele werden unter anderem die Bestimmung verschiedener fluorescierender Farbstoffe aus der Acridingruppe (Euchrysin usw.), Thiazolgruppe (Primulin usw.), Azingruppe (Safranin usw.), Indanthrengruppe und der Xanthengruppe (Fluorescein, Eosin, Rhodamin) genannt, ferner die Analyse von Alkaloiden nach Andant und die Bestimmung von Anthracenöl im Petroleum nach M. Florentin und M. Heros. J. Eisenbrand.

Die Vorteile der Fluorescenzindicatoren bei der Titration undurchsichtiger, trüber und gefärbter Lösungen im ultravioletten Licht bespricht J. de Ment[2] und gibt eine Zusammenstellung von 60 bekannten Fluorescenzindicatoren, gruppiert nach Umschlagsintervallen, fortschreitend von 2 zu 2 p_H-Einheiten zwischen $p_H = 0$ und $p_H = 14$. J. Eisenbrand.

Über Lucigenin als neuen Luminescenz-Indicator berichtet L. Erdey[3]. Lucigenin (N, N.-Dimethylacridyliumnitrat) luminesciert grün in alkalischer Lösung ausschließlich in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd. Gegenüber Luminol[4], das auch mit anderen Oxydationsmitteln luminesciert, hat Lucigenin verschiedene Vorteile. Es hat keine Pufferwirkung, ist reversibel und eignet sich für die direkte Titration von Laugen. In Gegenwart von Alkohol, der als Katalysator wirkt, braucht man für eine Titration nur 1—3 ml 0,05%iger Indicatorlösung (gegenüber 40 mg Luminol). Der Indicatorumschlag liegt bei p_H 8,5, daher stört CO_2 bei den Säure-Basentitrationen. Bei jeder Titration setzt man 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd zu. Der Indicator eignet sich zur *Titration starker Basen mit starken Säuren*, zur *Titration schwacher Säuren* (*Acetylsalicylsäure, Salicylsäure, Citronensäure, Weinsäure, Essigsäure, Oxalsäure*), auch in trüben oder farbigen Lösungen. Man kann zur Endanzeige das Licht auch auf eine Antimonzelle einwirken lassen und mit Verstärker messen. Eine darauf aufgebaute automatische Titriervorrichtung wird beschrieben. — *Nachweis von Wasserstoffperoxyd.* Man gibt zu 5 ml 0,1 n Natronlauge 1—5 ml 0,05%iger Lucigeninlösung und nachher im Dunkeln 1 ml der Versuchslösung.

[1] Chim. analytique **35**, 114—116 (1953). Lab. Municipal de la Ville, Paris.

[2] J. chem. Educat. **30**, 145—147 (1953). De Ment Lab., Portland, Oregon (USA).

[3] Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 81—94 (1953). Techn. Univ. Budapest.

[4] Vgl. F. Kenny und R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); **23**, 339, 382 (1951); **24**, 1218 (1952); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952); **141**, 55 (1953).

Hierauf schüttelt man die Lösung (die noch alkalisch sein muß) mit Äther aus und beobachtet die Luminescenz in der Ätherphase. Erfassungsgrenze 3 μg H_2O_2, Grenzkonzentration 1:2000000.

In einer weiteren Mitteilung behandelt L. Erdey[1] die Anwendung von Lucigenin zur Untersuchung des Mechanismus der spontanen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds in alkalischer Lösung, eine dritte Mitteilung[2] betrifft den Reaktionsmechanismus der Luminescenz und die Aktivierungsenergie. J. Eisenbrand.

Ultrarotspektralanalyse. J. Garach[3] gibt eine *Übersicht über die analytischen Anwendungen der Ultrarotspektrographie* in der Industrie der Gase. Nach ausführlicher Besprechung der Grundlagen der qualitativen und quantitativen Ultrarotanalyse und Beschreibung der zugehörigen Apparate (die abgebildet sind), werden als Anwendungsbeispiele die *Untersuchung von Handelspropan, von Naturgas, die Bestimmung der isomeren Kresole und Xylene, die Reinheitsprüfung von Inden, die Identifizierung und quantitative Bestimmung von Pyridin und seinen Homologen, die Identifizierung von Naphthalin, Acenaphthen, Anthracen, Chrysen, Thiophen* beschrieben. Die Absorptionsspektren der Verbindungen sind abgebildet.

A. Kurtenacker.

S. H. Hastings, A. T. Watson und J. A. Anderson jr.[4] erörtern die Analyse *höher siedender Kohlenwasserstoffgemische* mit Hilfe der Ultrarotspektroskopie und empfehlen die — wegen der zahlreichen Isomeren — oft undurchführbare Trennung in einzelne Komponenten durch die Bestimmung der für einzelne funktionelle Gruppen charakteristischen Infrarotabsorptionsbanden zu ersetzen. Sie untersuchten deshalb reinste Kohlenwasserstoffe — teils als 0,1—1,4%ige Lösung in Tetrachlorkohlenstoff, teils unverdünnt — mit Hilfe eines Perkin-Elmer-12 B-Infrarotspektrometers. Im Bereich von 3,5—7,5 μ wurde bei 1 mm Schichtdicke mit dem hochdispergierenden Flußspatprisma, im Bereich 12,5—14,3 μ bei 0,1 mm Schichtdicke mit dem Steinsalzprisma gearbeitet. Zur Ermittlung der 0-Linie bzw. des Untergrundes dienten Küvetten mit Tetrachlorkohlenstoff bzw. Methylcyclohexanfüllung. — Die Verf. ermittelten aus ihren Messungen zunächst die Intensität der zur Bestimmung verschiedener funktioneller Gruppen verwertbaren Banden. Hieraus wurde die von diesen Gruppen veranlaßte Absorption in Abhängigkeit von ihrer Zahl je Liter-Lösung errechnet und eine allgemeine Gleichung zur Bestimmung der zwei Komponenten eines Gemisches aus den für zwei funktionelle Gruppen charakteristischen Banden abgeleitet. — An die Wiedergabe des umfangreichen Zahlenmaterials schließen sich als Anwendungsbeispiele Schemata der Analyse von Paraffinkohlenwasserstoffen und aromatischen Kohlenwasserstoffen aus der Absorption funktioneller Gruppen an. Im ersten Fall wird die Gesamtheit der Methylgruppen aus der Absorption bei 7,1—7,5 μ und die paraffinische Methylengruppe aus der Absorption bei 12,5—14,3 μ bestimmt; aus den Absorptionswerten bei 3,38 und 3,42 μ ermittelt man unter Berücksichtigung von Überlappung und Absorption von Methyl- und paraffinischer Methylengruppe die Konzentration der in C_5- und C_6-Ringen vorhandenen Methylengruppen.

L. Breitman und E. W. R. Steacie[5] prüften — als Vorarbeit für das Studium der Photolyse von Chloral — die Möglichkeit der *ultrarotspektrometrischen*

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 95—103 (1953).

[2] Erdey, L.: Acta chim. Acad. Sci. hung. **3**, 105—109 (1953).

[3] Chim. analytique **35**, 207—218 (1953). École Nationale Supérieure de Chimie, Toulouse.

[4] Analyt. Chemistry **24**, 612—618 (1952). Humble Oil and Refining Co., Baytown, Tex. (USA).

[5] Canad. J. Chem. **31**, 328—337 (1953). Nation. Res. Council, Ottawa (Canada).

Bestimmung von Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform neben Chloral. Sie ermittelten zunächst die Infrarotabsorptionsspektren der unter verschiedenem Druck in eine 10 cm-Küvette eingefüllten Dämpfe von sorgfältig gereinigtem Chloral, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff mittels eines registrierenden Perkin-Elmer-(Modell 21)-Zweistrahlspektrometers und fanden Absorptionsmaxima für Chloral bei 1358, 1030, 987, 857, 739 und (777) bzw. (810) cm^{-1}, für Chloroform bei 772 und 1220 cm^{-1} und für Tetrachlorkohlenstoff bei 794 cm^{-1}. Auf Grund eingehender Versuche, welche sich auch auf Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes erstreckten, empfehlen die Verf. bei Analyse von Gemischen der oben genannten Stoffe durch Messung der Banden 1358, 1030, 987 und 857 cm^{-1} den Chloral- und durch Messung der Bande 1220 cm^{-1} den Chloroformgehalt zu ermitteln. Zur Bestimmung des Tetrachlorkohlenstoffs wird die Extinktion bei 794 cm^{-1} gemessen und unter Anbringung einer Korrektur für den Chloralgehalt — Chloral absorbiert in diesem Bereich schwach — ausgewertet. — Wie aus den Belegversuchen hervorgeht, ist die Übereinstimmung der infrarotspektrometrischen Ergebnisse mit den Sollwerten meist befriedigend; einzelne größere Abweichungen werden von den Verf. teils auf die Schwierigkeit der Herstellung gasförmiger Testgemische, teils auf Absorption im Siliconfett der Hähne bzw. im Benolitzement, der zum Aufkitten der Steinsalzfenster diente, zurückgeführt. Die Arbeit, welche auch Angaben über die I.R.-Spektren von *Dichlormethan* und *Methylchlorid* enthält, zeigt die nahezu unerschöpflichen Anwendungsmöglichkeiten der Infrarotspektroskopie bei chemischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen. W. Schuhknecht.

Die Bestimmung von Äthanol in Diäthyläther kann nach A. A. Colon und H. A. Frediani[1] durch Messung der *Ultrarotabsorption* bei 2,83 μ erfolgen. Enthält der Äther relativ viel Alkohol, so ist eine Verdünnung mit alkoholfreiem Äther erforderlich. Diesen erhält man durch Behandeln von absolutem Äther mit entwässertem Calciumchlorid, Dekantieren und Zugabe von Natriummetall (Bandform), bis die Gasentwicklung aufhört und Dekantieren. Dann filtriert und destilliert man unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Zur Aufstellung der Eichkurven setzt man dem so gereinigten Äther Wasser (0,1—0,5%) und Alkohol (0,5—2,0%) zu. Der Wassergehalt ist nach der Karl-Fischer-Methode zu ermitteln. Die gemessene Absorption A_T des zu prüfenden Äthers ist die Summe aus der Ätherabsorption A_E, der Alkoholabsorption A_A und der Wasserabsorption A_W. In einem beschränkten Bereich niedrigen Wasser- und Alkoholgehalts kann A_E als konstant betrachtet werden, so daß gilt: $A_T = A_A + A_W + C$. Von 0—0,5% Wasser ist $A_W = 0{,}972 \times$ % Wasser. Der Wassergehalt wird nach der Karl-Fischer-Methode ermittelt; der Alkoholgehalt ergibt sich dann aus der Eichkurve. Die Resultate sind sehr befriedigend; die mittlere relative Abweichung beträgt 1,5%, die maximale 4,7%. H. Freytag.

G. Papineau-Couture und R. A. Burley[2] benutzten die Ultrarotspektrometrie *zur Prüfung von Veratrumextrakten auf ihren Gehalt an blutdrucksenkenden Veratrumalkaloiden.* Die von ihnen entwickelte Methode beruht darauf, daß die hypotensiven Alkaloide Germerin, Germidin, Germitrin und Neogermitrin — im Gegensatz zu den inaktiven Alkaloiden Jervin, Rubijervin, Isorubijervin und Veratramin — Ester sind, mithin die Infrarotabsorptionsbande bei 1740 cm^{-1} als gemeinsames Charakteristikum haben. Die Verf. bestimmen die Absorption einer Lösung des zu untersuchenden Alkaloidgemisches in Chloroform bei dieser Wellenzahl mit Hilfe

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **40**, 607—608 (1951); Merck & Co., Inc., Rahway, N. J. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1918—1921 (1952). Ayerst, McKenna and Harrison, Ltd., Montreal (Canada).

eines Perkin-Elmer-Modell 12C-Infrarotspektrometers, beziehen sie auf das aus Veratrum album rein darstellbare Protoveratrin — einen Triester — als Bezugssubstanz und ermitteln so eine „Esterzahl". Sie entspricht nicht genau der Zahl der Estergruppen im Molekül, da bei ihrer Errechnung die Unterschiede im Molekulargewicht unberücksichtigt bleiben; sie ermöglicht jedoch eine wirkungsvolle Überwachung der Reinigung von Veratrum-Rohextrakten nach dem Gegenstromverteilungsverfahren und die Isolierung der hochaktiven Fraktionen. Die Arbeit ist ein schönes und überzeugendes Beispiel für die Eignung der Infrarotspektrometrie zur Bearbeitung schwieriger organisch-analytischer Probleme.

C. R. Eddy, M. E. Wall und Mary K. Scott[1] empfehlen die *steroiden Sapogenine* nicht nur — wie früher vorgeschlagen[2] — durch direkte Aufnahme ihres Ultrarotspektrums zu identifizieren, sondern sie auch nach ihrer Überführung in Acetate zu prüfen. Die Messungen ergaben nämlich weit größere und charakteristischere Unterschiede zwischen den Spektren verschiedener Sapogeninacetate als zwischen den entsprechenden Sapogeninen selbst. Die mit Hilfe des Beckman-I.R.3-Spektrometers aufgenommenen Infrarotabsorptionsspektren der wichtigsten Saponinacetate (Chlorogenin-, Hecogenin-, Kammogenin-, Kryptogenin-, Drosgenin-, Gitogenin-, Smilagenin-, Tigogenin-, Manogenin-, Samogenin-, Sarsasapogenin- und Yuccageninacetat), deren Kenntnis zur Analyse erforderlich ist, sind in der Arbeit wiedergegeben. Bei der Durchmusterung unbekannter Acetatspektren sind zunächst die Banden bei 860, 900, 920 und 980 cm^{-1} aufzusuchen; fehlt eine davon, so ist die Substanz kein richtiges steroides Sapogenin (z. B. Kryptogenin). Ist die 920er Bande stärker als die Bande 900, so handelt es sich um ein „normales Sapogenin"; ist umgekehrt die 900er Bande die stärkere, so liegt ein Iso-Saponin vor. Mono- und Dioxysapogenine kann man auf Grund der unterschiedlichen Intensität der Banden 1240 und 1740 cm^{-1}, die bei Diacetaten viel stärker sind, unterscheiden. Die Identifizierung selbst erfolgt anschließend an diese Gruppierung durch Vergleich des Probenspektrums mit den katologisierten Testspektren. W. Schuhknecht.

Bei einem Vergleich der *Ultrarotabsorptionsspektra von Steroiden*, die entweder in Lösung, als Film oder Niederschlag untersucht wurden, stellten H. Rosenkrantz und L. Zablow[3] fest, daß für Androsteron Dehydroisoandrosteron, Δ 5-Androsternol-3β, Δ 4-Androstendion, Desoxycorticosteron und Corticosteron eine geringe Verschiebung der Absorptionsmaxima zu beobachten ist. Die Hauptverschiebungen liegen zwischen 9 und 10 μ, während zwischen 8 und 9 bzw. 10 und 13 μ die Spektra identisch waren. Die Arbeit enthält eine Reproduktion der Absorptionskurven, aus denen alle Einzelheiten entnommen werden können.

K. Hinsberg.

Eine ultrarotspektroskopische Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse ätherlöslicher Treibsätze entwickelt F. Pristera[4]. Zur qualitativen Analyse verdünnt man die ätherlösliche Substanz von etwa 1 g Treibstoff mit Tetrachlorkohlenstoff auf etwa 1 g und nimmt das Spektrum von 2—12 und 14—15 μ auf. Für den

[1] Analyt. Chemistry **25**, 266—271 (1953). Eastern Regio. Res. Lab., Philadelphia 18, Pa. (USA).

[2] Wall, M. E., C. R. Eddy, M. L. McClennan und M. E. Klumpp: Analyt. Chemistry **24**, 1337 (1952); vgl. diese Z. **141**, 304 (1954). — Wall, M. E., M. M. Krider, E. S. Rothman u. C. R. Eddy: J. biol. Chemistry (im Druck).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1025—1028 (1953). Worc. Foundation, Publ. Health Serv., Feder. Secur. Agency, Shrewsbury und Worcester, Mass. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 844—856 (1953). Picatinny Arsenal, Dover, N. J. (USA).

Bereich von 12—14 μ wählt man Nitromethan als Lösungsmittel. — Für die quantitative Analyse von Ätherextrakten, die etwa 70% Nitroglycerin, 25% Diäthylphthalat und 5% 2-Nitrodiphenylamin enthalten, dient Äthylenchlorid als Lösungsmittel, für Ätherextrakte mit ungefähr 55% Nitroglycerin, 20% Triacetin, 20% Äthylcentralit und 5% Dinitrotoluol wird Chloroform als Lösungsmittel angewendet. — *Nitrate* sind charakterisiert durch 2 scharfe Banden bei etwa 6 und 8 μ und ein breites Band bei 12 μ. *Phthalate* besitzen ziemlich scharfe Banden bei etwa 5,8, 8,9 9,35 und 9,65 μ und ein breites Band bei etwa 7,8 μ. *Harnstoffverbindungen* sind durch eine starke Bande bei 6,0 μ und eine scharfe Bande bei 6,7 μ gekennzeichnet. *Urethane* haben wenig Gemeinsames im Spektrum. Immerhin besitzen alle eine Bande bei etwa 5,8 μ und eine ziemlich scharfe Bande bei etwa 13 μ. *Tartrate* sind charakterisiert durch die OH-Bande bei 2,9 μ und die Bande der Estercarbonylgruppe bei 5,7 μ. Die *aromatischen Nitroverbindungen* besitzen die Banden der aromatischen Nitrogruppe bei 6,25, 6,5 und 7,4 μ. Bei den quantitativen Bestimmungen werden folgende Spitzen von Banden gemessen: In Äthylenchloridlösung *2-Nitrodiphenylamin* 6,65 μ, *Diäthylphthalat* 5,77 μ, *Nitroglycerin* 6,01 μ; in Chloroformlösung *Nitroglycerin* 7,75 μ, *Triacetin* 5,72 μ, *Centralit* 6,67 μ, *Dinitrotoluol* 6,55 μ. — Die Arbeit enthält zahlreiche weitere Einzelangaben sowie Abbildungen der Ultrarotspektren von 24 ätherlöslichen Bestandteilen von Treibstoffen und von Gemischen dieser Bestandteile. H. Freytag.

R. B. Bernstein, G. P. Semeluk und C. B. Arends[1] bearbeiteten die *Bestimmung von Dichlormethan, sym-Tetrachloräthan, Äthylentetrachlorid, Pentachloräthan, Hexachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff* in großen Mengen Chloroform nebeneinander mit Hilfe der *Ultrarotspektroskopie und der Massenspektrometrie*. Für Tetrachlorkohlenstoff konnte bei Verwendung eines Steinsalzprismas im Perkin-Elmer Typ 21-Infrarotspektrographen keine brauchbare Bande festgestellt werden. Für die anderen Stoffe wird eine Matrix mit den Wellenzahlen 1265, 1279, 680, 912 und 822 cm^{-1} angegeben. Eine Menge von 10—30 Millimol Chloroform kam jeweils zur Messung. Für die massenspektrometrische Analyse wurde ein Consolidated 21—103-Instrument benutzt. Eine Matrix für alle 7 Stoffe ist angegeben. Es werden folgende m/e-Werte benutzt: 167, 129, 166, 117, 95, 83, 49. Die Eichung der Empfindlichkeit wurde gegen Butan bei m/e = 43 vorgenommen und betrug 61,2 Teilstriche/micron (10^{-3} Torr). Die Empfindlichkeit für Pentachloräthan und Tetrachlorkohlenstoff ist gut, doch sind geringe Mengen Methylenchlorid schwer in Mischung mit anderen Bestandteilen massenspektrometrisch nachzuweisen. Genauigkeiten von $\pm$ 0,3 Mol% konnten mit beiden Methoden erreicht werden.
J. Rasch.

Über das BEERsche Gesetz und die Spektrophotometerlinearität stellen C. G. Cannon und I. S. C. Butterworth Untersuchungen an[2]. Die Messungen wurden mit einem Unicam-Spektrophotometer S.P. 350 mit Sperrschichtphotoelement durchgeführt. Es zeigt sich bei der Aufnahme von Transmissions- und Absorptionskurven einer Lösung aus Naphthalin-Scharlachrot, daß beim Austausch des Photoelementes und Einhaltung der anderen Versuchsbedingungen verschiedene, aber gradlinige Kurven erhalten werden. Die Aufnahme des Absorptionsspektrums der Farbstofflösungen mit den verschiedenen Photoelementen zeigte zwar Übereinstimmung des Absorptionsmaximums bei 510 mμ, nur war die Absorption bei dem einen Element fast doppelt so hoch. Es wird mit verschiedenen mathematischen Gleichungen erläutert, daß eine Gradlinigkeit der Eichkurve zwar die Gültigkeit des

[1] Analyt. Chemistry **25**, 139–142 (1953). Ill. Inst. of Techn., Chicago, Ill. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 168—170 (1953). British Nylon Spinners, Ltd., Pontypool (England).

Beerschen Gesetzes bei einem linearen und nichtlinear anzeigenden Gerät beweist, daß aber das letztgenannte Instrument fehlerhafte Werte in der Absorption gibt. Die Prüfung der Linearität kann bei Photometern dieser Art mit einer Standardreihe genau ausgemessener Graufilter von 0—1,0 Absorption vorgenommen und korrigiert werden. Für Geräte, die an Stelle von rechteckigen Küvetten nur Röhrchen zur Absorptionsmessung verwenden, wird mit Hilfe einer Meßreihe von verschiedenen Konzentrationen und einer mathematischen Formel eine Näherungslösung zur Überprüfung der Linearität angegeben. H. Pohl.

Über die moderne Richtung der Absorptions-Spektrophotometrie im ultravioletten und im sichtbaren Bereich berichtet E. L. Stearns[1]. An einigen Beispielen werden die Möglichkeiten der verschiedenen Methoden zur Konzentrations- und Konstitutionsbestimmung aufgezeigt. So ist es nicht immer günstig, die Messungen im Absorptionsmaximum auszuführen, wenn durch Lichteinwirkung eine Umwandlung des zu messenden Stoffes eintritt. Dies ist z. B. durch Cis-Trans-Isomerie bei Thioindigo-Orange R in Pyridin der Fall. Bei der Bestimmung von 2 Komponenten in einer Lösung ist es nicht immer notwendig, nach der Zweiwellenlängenmethode zu arbeiten. Es kann die Messung auch gegen einen Glasstandard oder gegen eine bekannte Vergleichslösung mit einer Genauigkeit besser als 0,1% gemessen werden. Es werden Hinweise und Literaturzitate über Vervollkommnung der Lösungsaufbereitung und Küvettenkonstruktionen für spez. Untersuchungen, z. B. photometrische Titrationen gegeben. Ferner wird an der Untersuchung eines Farbstoffes, der mit zwei weiteren Farbstoffen gemischt ist, die Methode mit variablen Bezugslösungen nach Jones[2] demonstriert. Bei dieser Arbeitsweise ist eine genaue Einstellung der Schlitzbreite am Spektrophotometer unnötig. Außerdem läßt sich eine etwa vorhandene „Untergrundfärbung" leicht kompensieren. An dem Beispiel des Eisen-Tironkomplexes wird an der Arbeit von A. E. Harvey und D. L. Manning[3] die empirische Formel des Molverhältnisses von Eisen-Tiron ermittelt. An einem weiteren Beispiel wird die Reinheit eines Farbstoffes durch Zusatz wechselnder Magnesiumkonzentrationen zu einer konstanten Farbstoffmenge festgestellt. Ferner wird eine Formel zur Berechnung der Reflexion von Farbstoffen auf festen Körpern (Wollgewebe) angegeben. Der Vorteil solcher Reflexionsmessungen gegenüber Transmissionsmessungen liegt in der Miterfassung von physikalischen Eigenschaften, die bei der letzteren Methode verloren gehen. Zum Schluß wird auf Fluorescenzmessungen an einem Beispiel über die Unterscheidung von Weißmitteln für Seifen und Textilien eingegangen. H. Pohl.

Verdrängungsspektrophotometrie nennt R. H. Hamilton[4] ein Verfahren, mit welchem eine Erhöhung der Meßgenauigkeit bei Photometern erreicht werden kann, die Proberöhren (22 × 175 mm) als Absorptionszellen verwenden (z. B. das Evelyn-Photometer). Versuche mit Permanganatlösungen ergaben in solchen Photometern Streuungen der Meßwerte von ± 1,43%. Der Verf. empfiehlt nun, durch Einschieben einer farblosen Glasplatte von z. B. 6,1 mm Dicke in die Proberöhre eine bestimmte Schichtdicke der zu untersuchenden gefärbten Lösung zu verdrängen und zur Extinktionsbestimmung jeweils 2 Messungen auszuführen, nämlich eine ohne Platte, die zweite Messung mit eingeschobener Platte. Die Differenz aus den beiden

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1004—1010 (1953). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).

[2] Jones, J. H., G. R. Clark u. L. S. Harrow: J. Assoc. off. agric. Chemists **34**, 135 (1951); vgl. diese Z. **135**, 199 (1952).

[3] J. Amer. chem. Soc. **70**, 4488 (1951).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 399—403 (1953). Temple Univ., School of Med., Philadelphia, Pa. (USA).

Messungen gibt die Extinktion der der Dicke der Platte entsprechenden Schichtdicke der Lösung. Die Streuung dieser Werte beträgt nur etwa ± 0,35%. Die Fehler, die durch ungenaues Einsetzen der Glasplatte senkrecht zum Strahlengang auftreten, sind bei Abweichungen von ± 5°, die selten überschritten werden, praktisch zu vernachlässigen. Wichtig ist der Dickenunterschied an einem einzelnen Glasstreifen, es ist daher zweckmäßig, nur einen Streifen zu benutzen, der auch aus anderem, optisch einwandfreiem Material, wie Plexiglas usw. bestehen kann. Mit Hilfe dieser Meßmethode ist es möglich, vornehmlich für klinische Untersuchungsmethoden, die Meßgenauigkeit zu erhöhen. Es ergibt sich der weitere Vorteil, daß die Bereitung und Auswertung der Meßlösung in ein und demselben nicht kalibrierten Reagensglas durchgeführt werden kann. H. Pohl.

Die spektrophotometrische Bestimmung einer Komponente in einem Mehrkomponenten-Gemisch auf mathematischer Grundlage beschreiben E. Allen und W. Rieman III.[1]. Nach ausführlicher mathematischer Ableitung der notwendigen Gleichungen wird an der *Bestimmung von Pyridin* in einem 6-Komponentensystem, das β-Picolin, 2-Aminopyridin, 2-Aminopyrimidin, 2-Amino-4-methylpyrimidin und 2-Amino-4, 6-dimethylpyrimidin in 0,1 n Salzsäure enthält, und in einem 3-Komponentensystem die Brauchbarkeit der Methode bewiesen. Zu diesem Zwecke werden von allen Komponenten in einer Konzentration von 0,0125 g l die Absorptionskurven mit einem Quarzspektrophotometer aufgenommen. Man trägt die Transmissionswerte auf einfach logarithmisches Papier gegen die Wellenlängen auf und verschiebt dann die einzelnen Kurven solange senkrecht zur Pyridinkurve bis sich die anderen mit dieser in zwei Punkten schneiden, die in diesem Fall bei 244 und 266 mμ liegen. Man bestimmt nun von den einzelnen Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen die Absorptionen, errechnet die entsprechenden Extinktionskoeffizienten und ermittelt den Durchschnittskoeffizienten nach folgender Gleichung:

$$K = \Sigma \left(a_{244} \times \frac{A_{244}}{A_{266}} \right) \Big/ \Sigma\, a_{244}.$$

Durch Einsetzen der ermittelten Meßwerte von der unbekannten Pyridinlösung in nachstehender Gleichung:

$$C_{\text{Pyridin (g/l)}} = 0{,}03157 \times A_{244} - 0{,}00969 \times A_{266}$$

erhält man die Pyridinkonzentration. Bei der Bestimmung von Pyridingehalten zwischen 10 und 50% lag der mittlere relative Fehler bei 5.5%. Anschließend wird an der Pyridinbestimmung in einer 3-Komponentenmischung zwischen Pyridin, β-Picolin und 2-Aminopyridin gezeigt, daß sich bei genauerer Übereinstimmung der K-Werte der beiden Begleitkomponenten der relative mittlere Fehler auf 1,7% herabdrücken läßt. H. Pohl.

Papierelektrophorese. *Über ein empfehlenswertes Gerät* berichten R. Consden und Winifred M. Stanier[2]. Ohne anderen Gerätetypen in der Leistung überlegen zu sein, bietet es doch den Vorzug großer Einfachheit, gut reproduzierbarer Ergebnisse und eines zeitlich linearen Fortschreitens der Substanz. Die Apparatur (Abb.1) besteht aus einer flachen rechteckigen Glasschüssel mit gut eingepaßtem Glas-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1325—1331 (1953). Rutgers Univ., New Brunswick, N. J. (USA).

[2] Nature (London) **170**, 1069—1070 (1952). Red Cross Memorial Hosp., Taplow, Maidenhead (Canada). Vgl. hierzu auch R. Consden und W. M. Stanier, Nature (London) **169**, 783 (1952).

gestell zur Papierbefestigung sowie aus 2 seitlichen „Perspex"-Elektrolytgefäßen. Die (nicht strikt einzuhaltenden) Dimensionen gehen anhaltsweise aus dem Maßstab der Zeichnung hervor. Das Glasgestell wird aus Glasstäben zurechtgebogen und soll so beschaffen sein, daß der Papierstreifen den Boden des Troges nicht berührt. Der Elektrolyt wird in die beiden Seitengefäße auf gleiches Niveau eingefüllt, welches dabei immer noch niedriger liegen soll, als der horizontale Abschnitt des Papieres im Trog. Zur Handhabung des Gerätes wird folgendermaßen verfahren: Man läßt das Papier sich mit dem Elektrolyten vollsaugen, ein Überschuß an Flüssigkeit wird wieder herausgesaugt und der Streifen in die Glashalte-

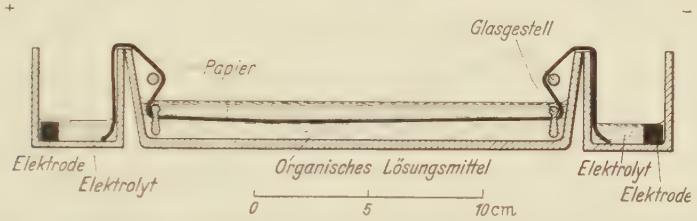

Abb. 1. Schnitt durch das Gerät zur Papierelektrophorese nach CONSDEN und STANIER.

rung eingezogen. Nachdem die Probe in üblicher Weise aufgebracht ist, wird der Trog mit einem organischen Lösungsmittel (hier vorzugsweise: Chlorbenzol) derart beschickt, daß das Papier völlig bedeckt ist. In den Elektrolyttrögen wird es durch geeignete Glasstücke vor Berührung mit den Elektroden geschützt. Während der Elektrophorese empfiehlt es sich, die gesamte Apparatur mit einem Glasdeckel zu versehen; nach beendetem Versuch wird das Glasgestell samt dem Papier herausgenommen und dieses getrocknet. Einiges in der Notiz mitgeteilte Zahlenmaterial bezieht sich auf die Wanderung von Serumalbumin in verschiedenen Whatman-Papieren. Diese und einige weitere Einzelheiten mögen im Original eingesehen werden.

R. KLOCKMANN.

Eine neue Methode und Apparatur zur kontinuierlichen „Gegenstromelektrophorese" auf Papier entwickelten J. DVOŘÁK, O. GRUBNER und Z. SPURNÝ[1]. Die benötigte Einrichtung ist dem Schema in Abb. 2 (S. 292) zu entnehmen. Ein 25 cm langer und 10—20 cm breiter Filterpapierstreifen liegt der unteren Seite einer Glasplatte S an und verbindet 2 Gefäße A_1 und A_2, in die die Elektroden E_1 und E_2 hineinragen. Sie tauchen in die reine Elektrolytlösung, die mittels Diaphragmen (D_1 und D_2) von den Lösungen in den Gefäßen abgetrennt sind. Vor Versuchsbeginn enthält A_2 das Stoffgemisch, das getrennt werden soll, gelöst im Grundelektrolyten. In A_1 befindet sich der reine Grundelektrolyt. A_1 ist höher als A_2 gestellt, so daß der Grundelektrolyt nach unten durch den Papierstreifen abfließt. Die Abfließgeschwindigkeit ist durch den Niveauunterschied gegeben. Sie ist nicht über die ganze Streifenlänge gleichförmig. Sie ändert sich unter dem Einfluß der Verdunstung und ist daher am unteren Ende des Streifens kleiner als am oberen. Wird eine Potentialdifferenz angelegt, so bildet sich ein elektrisches Feld aus, dessen Kraftlinien gleichsinnig mit der Strömungsrichtung des Elektrolyten verlaufen und es fließt ein elektrischer Strom. In der Apparatur gemäß der Abb. ist die Anordnung so getroffen, daß der Strom gegen die Fließrichtung des Elektrolyten gerichtet ist. Durch Änderung der Feldintensität und des Höhenunterschiedes von A_1 gegen A_2 läßt es sich so einrichten, daß die Substanz mit der größten Beweglichkeit größere Geschwindigkeit erhält als der Elektrolyt fließen kann. Diese Substanz gelangt bis nach A_1. Weil die Fließgeschwindigkeit des Grund-

[1] Chem. Listy **47**, 899—900 (1953) [Tschechisch]. Karls-Univ., Prag.

elektrolyten an verschiedenen Stellen des Papiers verschieden ist, so gelangen die langsamen Bestandteile bis zu den Stellen, wo der Elektrolyt mit der Geschwindigkeit fließt, mit der sich die Bestandteile bewegen. Dort verbleiben sie und es bildet sich eine scharfe Abgrenzung aus. Nur der schnellste Bestandteil sammelt sich in A_1, alle übrigen Komponenten häufen sich im Papier. Durch weitere Änderung der Versuchsbedingungen gelingt die Abtrennung auch der langsamen Komponenten

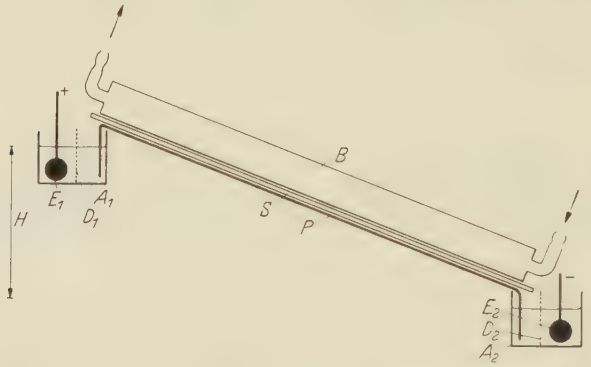

Abb. 2. Schema der Apparatur zur kontinuierlichen Gegenstromelektrophorese in Papier nach Dvořák, Grubner und Spurný. *P* Papierstreifen, *B* Kühler, *H* Niveauunterschied.

eines Gemisches. Die Methode bewährte sich bei Aminosäuren, Zuckern, Farbstoffen, Carbonsäuren und anorganischen Verbindungen. Einzelheiten des Verfahrens und der Apparatur sollen später mitgeteilt werden. H. Freytag.

Mit Rücksicht auf die Kostspieligkeit einer Tiselius-Apparatur, auf den bei ihrer Verwendung vorhandenen großen *Serumbedarf* und die mit der Dialyse verknüpfte langwierige Messung, hat J. de Wael[1] folgende *papierelektrophoretische Technik* empfohlen. Bis zu 6 Papierstreifen von 6 cm Breite und 52 cm Länge werden über zwei Glasstäben (mindestens 20 cm Abstand) so aufgehängt, daß die Streifenenden in eine Veronal-Pufferlösung vom p_H 8,6 (0,01 m an Veronal und 0,05 m an Veronalnatrium) eintauchen. Nach 1,5—2 Std sind sie vollgesogen. Dann werden 0,06 ml Serum je Streifen als Strich über die ganze Breite aufgebracht, wozu der in Abb. 3. wiedergegebene Schlitztrog (Schlitz von $60 \cdot 0{,}1$ mm) verwendet wird, und die Elektrolyse mit 3 V/cm begonnen. Hilfselektroden zur Spannungsmessung befinden sich neben den in die Pufferlösung eintauchenden Streifenenden. Die Stromzuführungselektroden sind räumlich getrennt in der gleichen Pufferlösung untergebracht, und durch einen mit Pufferlösung getränkten Papierstreifen leitend angeschlossen. Es wird 16 Std bei $25 \pm 1°$ C elektrolysiert. Die Streifen werden dann 15 min bei 105° C getrocknet und mit Azocarmin B nach F. Turba und H. J. Enenkel[2] angefärbt (10 min Eintauchen in Azocarmin B in 50%igem Methanol mit

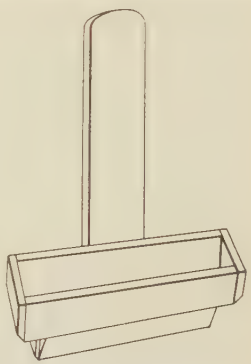

Abb. 3. Trog zum Auftragen von Serumproben nach J. de Wael.

[1] Chem. Weekbl. **1953**, 229—236 [Holländisch]. Univ. Utrecht (Holland).

[2] Naturwissenschaften **37**, 93 (1950).

10% Eisessig, anschließend dreimaliges Waschen mit 96%igem Alkohol, dann mit 10%iger Essigsäurelösung bis sämtlicher nicht gebundener Farbstoff extrahiert ist, Trocknen bei Raumtemperatur). Das Pherogramm hat eine Länge von etwa 15 cm. Zur photometrischen Auswertung werden die trockenen Streifen 20 min in Brillantlack bei etwas Siccativzusatz (zum Durchsichtigmachen) getränkt, über Nacht getrocknet und dann mit Grünfilter auf ihre Lichtdurchlässigkeit genau durchgemessen. Zur quantitativen Auswertung wird planimetriert und mit Eichaufnahmen verglichen. An Menschen-, Schweine- und Pferde-Serum werden nach dieser Methode gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten. — Theoretische Erörterungen über die Bestimmung der Beweglichkeit der Ionen solcher Eiweiße mittels Elektroosmose, über die Porenstruktur oder über die spezifische Leitfähigkeit sind angeschlossen.

T. R. Sato, W. E. Kisieleski, W. P. Norris und H. H. Strain[1] haben Versuche über die *papierelektrochromatographische Trennung radioaktiver Ionen* angestellt und hierzu über die Trennung von Gemischen reiner radioaktiver, trägerfreier ^{45}Ca- und $^{32}PO_4$-Ionen berichtet. Die Trennung erfolgt am besten in der üblichen Anordnung auf Papierstreifen (Eaton-Dikeman Nr. 301, 0,75 mm stark) von 80 cm Länge bei einer der Zahl der aufgebrachten Startflecken entsprechenden Breite. Der Streifen wird nach Auftrag der Substanzen beiderseits mit Polyäthylenfolie abgedeckt und an den Rändern mit Siliconfett gedichtet, auf einer Kühlunterlage zwischen 8 und 18° C auf ± 1° C constant gehalten. Die Platindrahtelektroden sind mit Klammern angepreßt. Das Papier wird mit wäßriger 0,1 bis maximal 0,5 m Milchsäure als Elektrolytlösung angefeuchtet und nach Auftragen der Substanzprobe in höchstens 0,01—0,05 m Lösung etwa 5 Std mit 5 V/cm elektrolysiert. Die Identifizierung erfolgt photographisch, wodurch bei einer Aufnahmezeit von 12 Std selbst kleinste Mengen (entsprechend einer Aktivität von 0,05 μc ^{45}Ca oder $^{32}PO_4$ in 50 μl) mit einer von den besten Reagenzien nicht erzielbaren Empfindlichkeit als einheitliche Flecken erkennbar werden. Neben dieser dokumentarischen Festlegung des Trennergebnisses kann natürlich auch mittels Geiger-Müller-Zähler oder durch übliche Elution analysiert werden. Eine Störung durch Konzentrationseffekte macht sich erst dann bemerkbar, wenn die Konzentration an ^{45}Ca oder $^{32}PO_4$ in die Größenordnung der Milchsäurekonzentration gelangt. Ein Salzsäure- oder Salpetersäurezusatz hemmt oberhalb 0,5 m die Wanderung des ^{45}Ca deutlich. Mineralsäureanionen wandern in der Regel schneller als $^{32}PO_4$, nur bei niedriger ionaler Konzentration langsamer. Die Beweglichkeit der ^{45}Ca und $^{32}PO_4$-Ionen ist dem Spannungsgradienten proportional, sofern er unter 15 V/cm liegt. Bei 5 V/cm besitzt die Beweglichkeit des ^{45}Ca in 0,1 m Milchsäure ein Maximum bei einer Konzentration von 10^{-5} m, für $^{32}PO_4$ bei 0,1—0,25 m.

Mechanismus der Wanderung, Einfluß der Adsorption am Papier und der allerdings geringe Einfluß elektroosmotischer Effekte werden eingehend erläutert. Die untere Nachweisgrenze liegt für ^{32}P bei etwa $3 \cdot 10^{-13}$ g. ^{45}Ca wird zu 98,2%, $^{32}PO_4$ zu 97,1 (± 1)% wiedergefunden. Wird eluiert und mit Oxalsäure bzw. Ammoniummolybdat gefällt und die Aktivität der Fällung gemessen, so werden 100 bzw. 98,5 (± 1)% wiedergefunden. Werden einige ml 0,1 m Lösungen in einem Bündel mehrerer Streifen elektrochromatographiert, so daß sich die Probe anfangs auf einem kleinen in die Mitte eingelegten Streifen befindet, so beträgt die Ausbeute, aus der Aktivität der Fällungen bestimmt, 91,5 bzw. 92,5%. Die Trennung selbst verläuft 100%ig, höchstens 1 Teil von 3000 Teilen bleibt hinter dem Fleck zurück. Poly- und Sulfophosphate können als Verunreinigung an „Schwänzen" der Flecken festgestellt werden. K. Cruse.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 438–446 (1953). Argonne Nation. Lab., Lemont, Ill. (USA).

Zur Bestimmung von Vitamin B_1 in Gegenwart fluorescierender Substanzen beschreibt R. Fried[1] ein Verfahren, bei welchem zunächst durch *Papierelektrophorese* in Veronal-Acetatpuffer (p_H 5,4) unter Verwendung einer gleichgerichteten Wechselspannung von 220 V eine Trennung des rasch zur Kathode wandernden Aneurins von den störenden fluorescierenden Begleitstoffen erzielt wird. Der das Aneurin enthaltende Teil des Papierstreifens wird auf einer Glasplatte mit einer Mischung von 1 ml 1%iger $K_3Fe(CN)_6$-Lösung und 24 ml 0,5 n methanolischer KOH-Lösung besprüht. Die Fluorescenz des entstandenen Thiochroms wird auf dem gut angefeuchteten, und auf Glas festgedrückten Papier mit Hilfe von UV-Lichtquelle und Photozelle gemessen. Die Fehlerbreite der Einzelmessung beträgt ± 10—12%. Zur Genauigkeitserhöhung werden von jeder Probe 8 Streifen gleichzeitig behandelt, die Werte gemittelt und mit Eichkurve ausgewertet. Die Fehlerbreite beträgt jetzt ± 3%, das nötige Flüssigkeitsvolum 0,01 ml. Die Eichkurve verläuft von 0—2,5 μg Thiamin/0,01 m Lösung geradlinig. Eine Bestimmung dauert 2 Std. J. Eisenbrand.

J. K. Miettinen[2] hat *Papierelektropherogramme an menschlichem Blutserum*, die nach Grassmann mit Amidoschwarz 10 B angefärbt sind, in einem *Papierstreifenphotometer* ausgewertet, bei dem ein Densitogramm in einer Registriertrommel eines Heyrovský-Polarographen auf einem Photopapier aufgenommen wird. Wird ein Ilford-Filter Nr. 626 verwendet, dann sind Galvanometerausschläge und Farbkonzentration einander linear proportional. Durch Vorbelichten kann ein entsprechendes Ordinatennetz auf das Papier aufgebracht werden, so daß der Proteingehalt durch Planimetrieren relativ einfach und auf 0,5% genau reproduzierbar mit diesem „Papierskalenphotometer" erhalten werden kann. Die Analyse gelingt zufolge der Unregelmäßigkeiten der Chromatogramme nur auf 2% genau.

Die Entwicklung erfolgt nach dem Absteigeverfahren auf Whatman-Papierbogen Nr. 11, die zur Auswertung nach dem Anfärben in Streifen geschnitten werden. Sie wird mit einem Gemisch aus tert.-Amylalkohol—sek.-Butylalkohol—Wasser im Verhältnis 4:4:1 ausgeführt. Die Optimalkonzentration der Aminosäuren liegt zwischen 10^{-3} und 10^{-2} m.

Das steigende Interesse an der *Verwendung der Papierelektrophorese zur Untersuchung proteinhaltiger Flüssigkeiten* veranlaßte Ch. Wunderly[3] Methoden und Ergebnisse übersichtlich zusammenzustellen. Insbesondere werden behandelt: Papierelektrophorese in feuchter Kammer nach M. Macheboeuf, P. Rebeyrotte und M. Brunerie[4], nach W. Grassmann und K. Hannig[5] sowie nach Ch. Wunderly, G. Schneider und F. Hugentobler[6], ferner in feuchter Kammer mit Kühlung nach D. Cremer und A. Tiselius[7], G. Schneider und Ch. Wunderly[8], und für präparative Zwecke vor allem das kontinuierliche Verfahren mit dem „Elphor V"-Gerät nach W. Grassmann und K. Hannig[9]. Die Verwendung von

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **291**, 57—59 (1952). Chem.-Pharmaz. Fabrik Adolf Klinge, GmbH., München.

[2] Suomen Kemistilehti, Ser. A, **26**, 49—63 (1953) [Finnisch]. Biokemiallinen Tutkimuslaitos, Helsinki (Finnland).

[3] Chimia **7**, 145—160 (1953). Univ. Zürich.

[4] Bull. Soc. Chim. biol. **33**, 1543 (1951).

[5] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); Naturwissenschaften **37**, 496 (1950) und W. Grassmann: Naturwissenschaften **38**, 200 (1951).

[6] C. R. 3, Congrès Int. Europ. d'Hématologie, Rom 1951.

[7] Biochem. Z. **320**, 273 (1950).

[8] Schweiz. med. Wschr. **1952**, 445.

[9] Naturwissenschaften **37**, 397 (1950).

Azocarmin B, Bromphenolblau und Amidoschwarz 10 B zur Anfärbung wird besonders hervorgehoben. Die quantitative Auswertung der Pherogramme, die Reproduzierbarkeit und Fehlerbreite der einzelnen Verfahren werden diskutiert. Sehr eingehend werden neuere Ergebnisse behandelt, die bei der Bestimmung von Protein, Aminosäuren, Lipoiden, Kohlenhydraten und anorganischen Ionen erzielt wurden, auf die hier jedoch nur hingewiesen werden kann. K. CRUSE.

Eine vergleichende elektrophoretische Eiweißbestimmung im Serum und Harn wird von H. W. SCHMIDT[1] mit dem Mikro-Elektrophoresegerät von LABHART und STAUB[2] mitgeteilt. Bei p_H 8,5 und Ionenstärke 0,1 werden die Interferenzstreifen ausgemessen, wobei aber eine Trennung zwischen Albumin und α_1-Globulin nicht erreicht wird. Der filtrierte Harn wird durch Ultrafiltration eingedickt, es wird gezeigt, daß bei entsprechender Einengung von Serum und Wiederverdünnen keine merklichen Eiweißveränderungen auftreten. Im Harn werden bei einer Proteinurie sowohl Albumin wie α, β und γ-Globulin gefunden, meist aber in einem ganz anderen Verhältnis als im Serum. Nur in wenigen Fällen sind die Unterschiede in der Eiweißzusammensetzung unbedeutend. K. HINSBERG.

Polarographie. *Die Bestimmung von Aceton* von P. ZUMAN und M. BŘEZINA[3] beruht auf der Feststellung, daß sich in ammoniakalischen Lösungen und in Glycinlösungen bei —1,5 Volt eine Reduktionsstufe befindet, deren Höhe von der Aminkonzentration abhängt und die für die Verbindungen mit der $>C=N-$-Bindung charakteristisch ist. Aceton ist in diesen Lösungen weitgehend als Imin vorhanden im Sinne des Gleichgewichts: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NH_2 \cdot R \leftrightharpoons CH_3 \cdot C(=NR) \cdot CH_3$. Zur Durchführung der Acetonbestimmung eignet sich am besten eine 2 m Glycinlösung, die zur Halfte mit Lauge abtitriert wird. Zu dieser Lösung fügt man einen aliquoten Teil der Prüflösung, entfernt den Sauerstoff und ermittelt die polarographische Kurve. Die Stufen in Glycinlösung sind höher als in Ammoniak. Bei Mangel an reinem Glycin kann jedoch auch eine Lösung verwendet werden, die 2,5 n an Ammoniak und 2,5 n an Diammoniumsulfat ist. Um die Ammoniakkonzentration konstant zu halten, schaltet man eine Waschflasche mit einer Ammoniaklösung vor, deren Konzentration etwas höher ist als die der zu analysierenden Lösung. Von der Konstanz des Ammoniakgehaltes überzeugt man sich stets durch Titration nach dem Polarographieren. Die höchsten Stufen wurden beobachtet, wenn 12 n Ammoniak mit Ammoniumchlorid gesättigt wurde, doch ist es bequemer und leichter, mit der vorerwähnten Lösung zu arbeiten. H. FREYTAG.

Z. VEČERA[4] hat eine *polarographische Methode* zum Nachweis und zur Kontrolle des Wasser- und Schwefeltrioxydgehalts einer Lösung von *Caprolactam* in konz. Schwefelsäure ausgearbeitet. Bei Gemischen von Caprolactam und Schwefelsäure zu gleichen Gewichtsteilen ist der Anstieg der Diffusionsstromstärke bei Beginn der Wasserstoffabscheidung entsprechend der Abb. 1 für den Wasser- bzw. Schwefel-

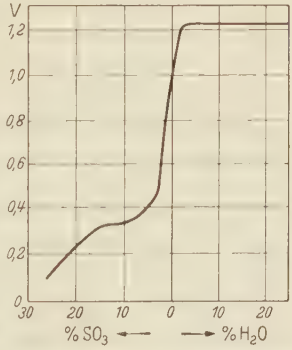

Abb. 1. Änderung des „Potentials der beginnenden Wasserstoffabscheidung" mit dem Wasser- bzw. Schwefeltrioxydgehalt nach Z. VEČERA.

[1] Klin. Wschr. **1953**, 985–988, Krupp-Altenhof-Krankenanstalten, Essen.

[2] Fa. Kern, Aarau.

[3] Chem. Listy **46**, 599–603 (1952) [Tschechisch]. Polarograph. Inst., Prag.

[4] Chem. Techn. **5**, 283—285 (1953). Übersetzung aus Chem. Listy (Prag) **46**, 766—767 (1952).

trioxydgehalt (in Oleum) kennzeichnend, d. h. bei Gegenwart von Wasser liegt das Potential des Anstiegsbeginns (es wird stets der Schnittpunkt der 30°-Tangente mit dem Grundstrom als Horizontale verwendet) unabhängig vom Wassergehalt bei —1,2 V und steigt mit dem Schwefeltrioxydgehalt zu deutlich positiveren Werten entsprechend der Acidität von Caprolactam in Schwefelsäure. Der Sprung des Potentials im Gebiet 100%iger Schwefelsäure wird auf die Änderung der Solvathülle des Protons zurückgeführt. Die Ergebnisse stimmen mit potentiometrischen Messungen von J. Šponar[1] gut überein. K. Cruse.

In einer Veröffentlichung über Entwicklung, gegenwärtigen Stand und Aussichten der organischen Tüpfelanalyse stellt F. Feigl[2] drei Aufgaben heraus, nämlich 1. Nachweis der metallischen und nichtmetallischen Elemente, Feststellung der Löslichkeit, des basischen oder sauren Charakters, des Redoxvermögens usw. 2. Feststellung funktioneller Gruppen in dem Molekül der organischen Verbindungen und 3. Identifizierung individueller organischer Verbindungen. Während die erste Aufgabe mit Methoden gelöst werden kann, die aus der anorganischen Tüpfelanalyse bekannt sind, müssen für die beiden anderen neue Wege gesucht werden. Einige Möglichkeiten dafür durch direkte und indirekte Methoden unter Ausnutzung der Erfahrungen der anorganischen Analyse mit organischen Reagenzien werden besprochen. G. Denk.

Ein Apparat zur Mikroanalyse mit Elektronensonde wird von R. Castaing[3] im Anschluß an frühere Veröffentlichungen[4] beschrieben. Die Lichtstrahlen-Emissionsspektrographie von metallurgischen Proben benötigt Vergleichsproben von benachbarter Zusammensetzung, ihre Lokalisierung erstreckt sich auf immerhin 0,05 mm Durchmesser und sie zerstört und verdampft die Probe. Es empfiehlt sich daher die Verwendung der *Röntgenstrahlen* und deren Spektren, da ihre Linienzahl wesentlich geringer ist. Das Röntgenstrahlenbündel kann mit Hilfe von Elektronenlinsen leicht focusiert werden, so daß nur eine ganz kleine Region der Metalloberfläche getroffen wird. Diese Vorrichtung ist die Elektronensonde mit einem Durchmesser von 1 Mikron. Das Volumen der erfaßten Masse ist somit von der Größenordnung eines Mikronwürfels. — In einer Abbildung wird das Schema der Versuchseinrichtung gezeigt. Sie besteht in der Umformung eines Elektronenmikroskops und erzeugt das mit Hilfe von zwei elektrostatischen Linsen reduzierte Bild der Kathode. Die Brennpunkte der Linsen wie auch die Kathode können leicht um wenige Millimeter verschoben werden, so daß auch die Elektronenstromstärke variiert werden kann. Ein Röntgenstrahlenspektrograph gestattet die Zerlegung der schwachen, punktförmigen Strahlen, ein Geiger-Müller-Zähler die Messung ihrer Intensität. Auf diese Weise ist z. B. das $K\alpha_1$-$K\alpha_2$-Dublett weit getrennt. Der Untergrund ist gegenüber den einzelnen Strahlen sehr schwach, so daß sich eine quantitative Aussage gewinnen läßt. Im Bereich von 1,4—2,8 Å lassen sich die Kα-Linien vom Titan bis zum Zink erkennen, sowie die L-Linien vom Cs bis zum Re. Man kann mit Hilfe von zwei Spektrographen bis zur Atomnummer 12 (dem Mg) herunterkommen. Eine auf diese Weise durchgeführte Analyse gestattet die Bestimmung bis auf 1% innerhalb von 1 min. — Die praktische Anwendung befaßt sich vor allen Dingen mit Diffusionsfragen von Metallen, z. B. von Kupfer und Zink, welche in graphischen Darstellungen und in Abbildungen wiedergegeben werden. Ein zweites Anwendungsgebiet betrifft die Untersuchungen von Niederschlägen und Einschüssen, z. B. einer

[1] Chem. Listy **45**, 446 (1951); vgl. diese Z. **137**, 288 (1952/53).

[2] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 157—177. Minist. da Agricultura, Rio de Janeiro.

[3] Rev. Métallurgie **50**, 624—628 (1953).

[4] Castaing, R.: Rech. Aéronautique Nr. 23 (1951); Castaing, R., u. A. Guinier: C. R. Acad. Sci. (Paris) **232**, 1948 (1951).

Legierung von Kupfer, Zinn und Antimon. Am Fall einer solchen wird gezeigt, daß die Erfassungsgrenze bei wenigen Mikrons bis herab zu 1 Mikron liegt. Sie ist somit 50mal niedriger als die Lichtstrahlenpunktmethode. Der Nachteil des neuen Verfahrens liegt darin, daß die ganz leichten Elemente, wie B, C und O nicht erfaßt werden. A. Schleicher.

Eine Überlaufmikropipette zum genauen und schnellen Abmessen einer bestimmten kleinen Flüssigkeitsmenge ist von H. A. Sissingh[1] angegeben worden. Sie besteht aus einem an beiden Seiten zu halbcapillaren Spitzen ausgezogenen Glasrohr *a* (Abb. 1), das mittels eines Gummistopfens *d* in einem größeren Glasrohr *b* befestigt ist. Dieses Rohr wird abgeschlossen durch einen Gummistopfen *e*. An der Seite besitzt es pilzförmige Vorsprünge *f* und *g*, wovon *f* hohl ist und eine Öffnung besitzt, während *g* massiv ist und zur Befestigung des Gummirohres *c* dient. Dieses kann aus einem Schlauch entsprechenden Durchmessers hergestellt werden. Es wird beiderseits mit Gummistopfen *h* verschlossen und durch zwei kleine Bohrungen an den pilzförmigen Vorsprüngen festgehalten. Die Arbeitsweise ergibt sich ohne weiteres aus der Abbildung. Durch Betätigen des Gummirohres wird die Flüssigkeit eingesaugt. Der Überschuß wird im Rohr *b* gesammelt und durch gelegentliches Öffnen des Gummistopfens *e* entfernt. Die Entleerung der Pipette (etwa 0,5—5 ml) erfolgt wiederum durch Betätigen des Gummirohres. Über das Vorgehen bei der Herstellung der Pipette und ihrer Einstellung auf ein bestimmtes Volumen unterrichtet das Original ausführlich. L. Acker.

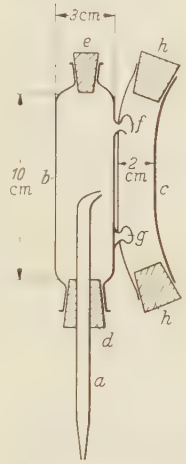

Abb. 1. Überlauf-Mikropipette nach Sissingh.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Für die potentiometrische Bestimmung von Hydroxyd oder Hydrogencarbonat in Soda nach Winkler geben F. Čúta und Z. Velebil[2] eine genaue Vorschrift, da die Frage einer exakten Methode bisher unbefriedigend gelöst ist. Für die Diskrepanz bisheriger Methoden dürfte in erster Linie verantwortlich sein, daß stets visuell der Umschlag eines Indicators beobachtet wird, der Farbumschlag jedoch nur bei einer bestimmten Ba^{++}-Konzentration mit dem Äquivalenzpunkt der Titration zusammenfällt. Bei der vom Farbumschlagspunkt unabhängigen potentiometrischen Titration können darüber hinaus durch kräftiges Rühren der Einfluß der Sodaadsorption an Bariumcarbonat und die sekundäre Bildung von $Ba(HCO_3)_2$ auch in der Kälte unterdrückt werden. Um die Titration in indifferenter Atmosphäre auszuführen, werden sämtliche Operationen wie Ausspülen der Apparatur mit CO_2-freier Luft, Auskochen von Wasser, Auflösen der Soda, Auflösen des Bariumchlorids, Zugabe der Bariumchloridlösung und schließlich die Titration selbst in vollständig geschlossener Apparatur ausgeführt, die stets einem gelinden Überdruck an CO_2-freier Luft unterliegt, mit dem auch der Transport der Lösungen in der Apparatur

[1] Chem. Weekbl. **49**, 722—723 (1953) [Holländisch]. Nederlandse Superfosfaat Ind., Wageningen (Holland).

[2] Collect. czechoslov. chem. Commun. **16**, 405—415 (1951). Techn. Hochsch. Prag.

bewerkstelligt wird. Als Indicator dient ein mechanisch sorgfältig gereinigtes Antimonstäbchen, dessen Potentialänderung gegen eine Kalomelelektrode gemessen wird.

Bei Zugabe einer genau äquivalenten Bariumchloridmenge ist die Titrationskurve relativ flach. Der Kurvenverlauf wird günstig beeinflußt, wenn die Lösung 0,05 oder, bei sehr kleinen Hydroxydmengen neben Carbonat, 0,1 m an Bariumchlorid ist. 0,1% NaOH in Soda werden dann noch erfaßt. — Wird etwa vorhandenes Hydrogencarbonat mit überschüssiger Lauge in Carbonat verwandelt und nach Bariumchloridzugabe das unverbrauchte Hydroxyd titriert, dann sind nach dieser Methode bei 0,05 m Bariumchlorid im Liter auch 0,2% $NaHCO_3$ in Soda noch auf $\pm$0,5% erfaßbar. K. Cruse.

Für die Fällung und quantitative Bestimmung von Kalium empfiehlt Thérèse Dupuis[1] an Stelle des Natriumsalzes das *Lithiumhexanitrokobaltiat*, das aus essigsaurer Kobaltnitratlösung und überschüssigem Lithiumnitrit *frisch bereitet* gelbe kubische Kristalle der Formel $K_3[(Co(NO_2)_6] \cdot 2H_2O$ von konstanter Zusammensetzung ausfällt. Man arbeitet zweckmäßig bei 40—55° C und wäscht zunächst mit 10%iger Essigsäure, dann mit Alkohol. Der Niederschlag behält seine Zusammensetzung (Dihydrat) beim Erhitzen bis auf 220° C; er ist hygroskopisch. Oberhalb 300° C liegt ein Gemisch von CoO + $3KNO_3$ vor. Beide Formen eignen sich zur Wägung. Der Fehler beträgt +0,7% für 5—20 mg K. Mg^{2+}, Rb^+, Cs^+, Ammonium fallen mit Kalium aus; Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Na^+ geben selbst keine Fällung. Trotzdem treten in Anwesenheit von Natrium wie erwartet größere positive Fehler auf. — Für die *Titration* des Nitrits wird der Niederschlag in bekannter Weise in Schwefelsäure gelöst, mit überschüssigem Permanganat versetzt und der Überschuß mit Oxalat zurücktitriert. — Bei Anwendung mikrochemischer Technik beträgt der Fehler $\pm$1% für 0,5—1 mg K^+. — Bei der colorimetrischen Auswertung der Ergebnisse bewährte sich die Bestimmung des Nitrits mit dem Reagens nach Griess nicht besonders (Fehler —2%). Man bestimmt besser den Kobaltgehalt mit Nitroso-R-Salz bei p_H 5,5 nach Zerstörung des Nitrits durch Kochen mit etwas Wasserstoffperoxyd. Der Fehler beträgt dann $\pm$1%. Zersetzt man den Niederschlag bei 400° C und colorimetriert in der Lösung dann mit Nitroso-R-Salz, so betragen die Fehler nur $\pm$0,6% für 0,6 mg K^+/ml. Für Mengen kleiner als 0,25 mg K^+ wächst der Fehler auf 2%. Barbara Grüttner.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium fällen A. F. Jevinš und Ja. K. Ozol[2] mit Lösungen von Anilin- oder Pyridintartrat als Kaliumhydrogentartrat. — Der Niederschlag wird hierauf wie üblich mit Lauge titriert. Chloride, Sulfate und Nitrate von Na, Li und Mg stören die Bestimmung nicht. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung mit einem Gehalt von 5 mg Kalium je ml wird mit Methyl- oder Äthylalkohol bis zu einer Konzentration von 50% versetzt und danach tropfenweise Reagenslösung (s. u.) unter Rühren zugegeben, wobei zu Beginn der Fällung die Lösung in Gegenwart von Methylorange zunächst sich rot und dann gelb färbt. Die Färbung muß 2 Std beständig sein. Der Kaliumhydrogentartratniederschlag wird abfiltriert, 4mal mit Alkohol gewaschen, in 50 ml von auf 80° C erwärmtem Wasser gelöst und die Lösung zusammen mit dem Filtrat mit 0,05 n Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein bis zur schwachrosa Färbung titriert. 1 ml 0,05 n NaOH-Lösung entspricht 0,00195 g Kalium; der Bestimmungsfehler liegt zwischen —0,11 bis +0,34%. — Die Reagenslösung wird hergestellt durch Auflösen von 20 g Weinsäure in 500 ml Wasser, Zugabe von 8 g frisch destilliertem Anilin oder 7 g Pyridin und Verdünnen mit Alkohol auf 1 Liter. A. Trofimow.

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **237**, 256—258 (1953).

[2] Ž. anal. Chim. 8, 53—54 (1953). Akad. der Wiss., lettische SSR, Inst. Chemie, Riga.

Magnesium kann, wie M. M. Tillu[1] angibt, nach der Fällung als Hydroxyd und Umsetzung mit Thiosulfat alkalimetrisch bestimmt werden. Nach der Gleichung: $Mg(OH)_2 + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2[Mg(S_2O_3)_2] + 2\,NaOH$ bildet sich in der Kälte ein Doppelsalz, wobei eine äquivalente Menge Alkali in Freiheit gesetzt wird, die mit Säure titriert werden kann. Das Magnesiumhydroxyd kann mit Natronlauge, Barytwasser, Strontiumhydroxyd oder Kalkwasser ausgefällt werden. Verwendet man eines der drei letzten Fällungsmittel, so kann Mg auch bei Gegenwart eines entsprechenden Erdalkalisalzes bestimmt werden, mit Kalkwasser auch in *Seewasser*. — *Ausführung*. Zu Magnesiumchloridlösung gibt man einen Überschuß von carbonatfreiem Kalkwasser, füllt im Meßkolben zu 100 ml auf, schüttelt kräftig und filtriert durch ein trockenes Filter. Vom Filtrat werden 50 ml mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange titriert. Filter mit Rückstand gibt man zum Rest des Filtrats, ebenso die Waschwässer, fügt einen geringen Überschuß einer neutralisierten konz. Natriumthiosulfatlösung hinzu und titriert ebenfalls mit 0,1 n Salzsäure gegen Methylorange. Da der ursprüngliche Gehalt an OH^--Ionen durch die erste Titration bekannt ist, erhält man aus der Differenz der beiden Bestimmungen das durch Magnesium in Freiheit gesetzte Alkali. — Die angeführten Beispiele zeigen eine Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}3\%$. G. Denk.

Calcium. Nach C. C. Miller[2] ist *wasserfreies Calciumoxalat* als Wägungsform für Calcium wenig geeignet, da es an der Luft rasch unter Wasseraufnahme in das Monohydrat übergeht und dadurch beträchtliche positive Analysenfehler veranlaßt. Nach Messungen von C. Duval[3] auf der Thermowaage ist das wasserfreie Calciumoxalat zwischen 226 und 398° C beständig. H. Zellner.

Die Mitfällung von Verunreinigungen durch Bariumsulfatniederschläge wurde von C. A. Streuli, H. A. Scheraga und M. L. Nichols[4] *röntgenographisch* untersucht. Die Versuche beziehen sich auf die Mitfällung von Eisen(III)-, Chlor- und Nitrit-Ionen. Die Verf. fällen das zu untersuchende $BaSO_4$ durch Zufügen von 50 ml einer etwa 0,2 m, carbonatfreien $Ba(OH)_2$-Lösung zu 200 ml einer kochenden, mechanisch gerührten 0,1 m Schwefelsäure, der bekannte Mengen der zu untersuchenden Verunreinigungen zugefügt wurden, ausgenommen im Falle des Nitrit-Ions, das in Gestalt von $NaNO_2$ der $Ba(OH)_2$-Lösung zugemischt wurde. Die erhaltenen Fällungen wurden auf Glasfritten abfiltriert, ausgewaschen und im Trockenschrank bei 110° C getrocknet. Von den so erhaltenen Präparaten wurden mit Cu-K-Strahlung Rückstrahlaufnahmen gemacht und aus diesen die Gitterkonstanten berechnet. Es zeigt sich, daß alle drei Gitterkonstanten des orthorhombischen Bariumsulfats mit Zunahme des Verunreinigungsgrades anwachsen und zwar in einem solchen Maße, daß sich das Verhalten nicht durch den alleinigen Einbau von H_2O erklären läßt. Da überdies das Röntgenbeugungsbild des Bariumsulfats in allen Fällen erhalten bleibt, ist eine feste Lösung der Verunreinigung im $BaSO_4$ anzunehmen. Der Grad der eingebauten Verunreinigungen beträgt etwa 0,01 mol% in allen untersuchten Fällen. H_2O wird von 5,8—30 mol% eingebaut. Die Bestimmung der Verunreinigungen erfolgte nach bekannten Methoden, und zwar wurde Fe durch Colorimetrieren des o-Phenanthrolin-Eisen(II)-Komplexes nach Umfällen des Bariumsulfats aus H_2SO_4 in der überstehenden Lösung bestimmt, Cl durch Abdestillieren als HCl und Fällen mit $AgNO_3$ und Nitrit durch Lösen des Bariumsulfats in 0,1 n Äthylendiamintetraacetatlösung, Reduktion mit Dewarda-Legierungen und anschließende NH_3-Destillation. F. Weigel.

---

[1] J. Indian chem. Soc. **30**, 79–80 (1953). Ramnarain Ruia College, Bombay (Indien).
[2] Analyst (London) **78**, 186 (1953). Univ. Edinburgh, Schottland.
[3] Analyt. Chemistry **23**, 1271 (1951).
[4] Analyt. Chemistry **25**, 306—310 (1953). Cornell Univ., Ithaca, N. Y. (USA).

Die Mitfällung von Zink-, Kobalt- und Eisensulfid durch Metallsulfide in mineralsaurer Lösung wurde von N. A. Rudnev[1] mit Hilfe von radioaktiven Isotopen untersucht. Als solche dienten ^{65}Zn, ^{60}Co und ^{59}Fe, welche in Form der Chloride den zu fällenden Lösungen zugesetzt wurden. — Bei der Abtrennung von 10^{-3} Mol HgS, PbS, SnS_2, SnS, CdS, CuS und $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ Mol Bi_2S_3, As_2S_3, Sb_2S_3 aus 0,3 n Salzsäure in Gegenwart von äquimolekularen Mengen $ZnCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$ werden diese als Sulfide in folgenden Anteilen mitgefällt: Zink mit HgS (40,2%); mit CuS (11,2%); mit CdS (9,5%); mit Bi_2S_3 (3,7%); mit SnS_2 (3%); Kobalt mit SnS_2 (8,1%); mit HgS (5,5%); mit CdS (3,4%) und Eisen mit SnS_2 (8,9%); mit Sb_2S_3 (6,5%); mit CdS (3,2%); mit As_2S_3 (2,8%). Die Mitfällung von Zn, Co und Fe mit Ag_2S liegt unter 0,3%. In den übrigen Fällen schwankt die Mitfällung zwischen 0,5 und 2%. Bei Abtrennung der aufgezählten Sulfide in Mengen von $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-4} Mol in Gegenwart geringer Mengen Co und Fe ist die Mitfällung dieser Metalle gering. Nur SnS_2 und HgS reißen beträchtliche Mengen Co oder Fe mit nieder, z. B. beträgt die Mitfällung von Co mit SnS_2 17,2%, von Fe mit SnS_2 1,81%, mit SnS fallen demgegenüber nur 2,2% Co bzw. 0,5% Fe. Die erhöhte Mitfällung von Co und Fe mit SnS_2 im Vergleich zu SnS ist darauf zurückzuführen, daß CoS, FeS und SnS_2 das gleiche Kristallgitter (hexagonal) besitzen. Auch die hohe Mitfällung von ZnS mit HgS ist dadurch zu erklären, daß beide das gleiche kubische Gitter besitzen. Die stark erhöhte Mitfällung von Co mit SnS_2 bei geringen Mengen Co wird erklärt durch Anstieg der relativen Adsorption bei abnehmender Konzentration des mitfällenden Ions. A. Trofimow.

Als Reagens zur volumetrischen Bestimmung kleiner Mengen von Cadmium wird von J. L. Walter und H. Freiser[2] *2-(o-Oxyphenyl)-benzoxazol* empfohlen, mit dem noch 2—80 mg Cadmium mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,2 mg erfaßt werden können. Man fällt das Cadmium mit dem Reagens, löst den filtrierten und gewaschenen Niederschlag in Eisessig und bromiert die dabei abgespaltene organische Komponente. Der Bromüberschuß wird nach Umsetzung mit Kaliumjodid nach dem Dead-Stop-Verfahren mit Thiosulfatlösung titriert. Einem Atom Cadmium sollten 8 Atome Brom entsprechen, der tatsächliche Verbrauch ist jedoch etwas kleiner. Man verwendet daher zur Berechnung den empirischen Faktor 0,0153. — *Ausführung.* Etwa 50 mg Cadmium werden, wie früher angegeben[3], mit dem Reagens bei etwa p_H 11 ausgefällt und in einem mittelporösen Sinterglastiegel abgesaugt. Man wäscht gründlich mit 50%igem Alkohol, dem eine Spur Ammoniak zugefügt ist. Man löst dann den Niederschlag in etwa 50 ml heißem Eisessig, überträgt die Lösung in einen Jodierungskolben und verdünnt mit 20 ml Wasser. Sodann pipettiert man 25 ml 0,1 n Bromatbromidlösung ein (2,780 g $KBrO_3$ + 10,0 g KBr im Liter), läßt etwa 1—1 1/4 Std stehen, gibt dann eine Lösung von etwa 1,5 g KJ zu und titriert die freigemachte Jodmenge mit 0,1 n Thiosulfatlösung nach dem Dead-Stop-Verfahren an 2 Platinelektroden, an welche ein Potential von etwa 20 mV angelegt wird. Während der Titration zeigt das Galvanometer vollen Ausschlag, beim Titrationsende geht die Galvanometernadel auf Null zurück. H. Zellner.

Der Borwasserstoff Dekaboran $B_{10}H_{14}$, dessen Formel von Stock aufgestellt, jedoch als unsicher angesehen wurde, läßt sich nach E. L. Simons, E. W. Balis und H. A. Liebhafsky[4] genau und sicher analysieren, indem man eine in einer Palla-

[1] Ž. anal. Chim. 8, 3—10 (1953) [Russisch]. Akad. der Wiss., Inst. Geochem., anal. Chemie, Moskau.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1985—1986 (1952). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

[3] J. L. Walter und H. Freiser: Analyt. Chemistry **24**, 984 (1952); vgl. diese Z. **138**, 438 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **25**, 635—636 (1953). General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA).

diumkapsel eingeschlossene Probe auf 200—900° C erhitzt. Es tritt quantitative Spaltung in Bor und Wasserstoff ein. Dieser entweicht durch das Palladiummetall, seine Menge ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der Kapsel. — Zur Durchführung der Bestimmung wurden etwa 250 mg Dekaboran in eine durch Erhitzen im Vakuum oxydfrei gemachte Palladiumkapsel von etwa 3 mm innerem Durchmesser und 0,6 mm Wandstärke eingebracht, die Kapselöffnung wurde hierauf unter dem Druck einer hydraulischen Presse im Vakuum dicht verschlossen. Hierauf erhitzte man die Kapsel in einem Aluminiumsilicatschiffchen, das an eine Vakuumleitung angeschlossen war. Dabei tritt schon bei 200° C eine beträchtliche Wasserstoffabspaltung ein. Bei gesteigerter Temperatur, zuletzt 2—3 Std bei 900° C, werden die letzten Spuren Wasserstoff entfernt. Es hinterbleibt in der Kapsel nur wasserstofffreies Bor, das wieder zurückgewogen wird. Die Analyse bestätigte das der Formel $B_{10}H_{14}$ entsprechende Atomverhältnis H/B = 1,4. H. Zellner.

Zur volumetrischen Bestimmung von Natrium- oder Kaliumborhydrid eignet sich nach S. W. Chaikin[1] die direkte Titration mit Hypochloritlösung bei p_H 9,6 bis 10,3 unter Verwendung von Bordeaurot als Indicator[2]. Die Lösung muß einen Überschuß an Brom-Ionen enthalten. Die Resultate sind um etwa 1% niedriger als die der Gasentwicklungsmethode. — *Ausführung.* Man wägt 0,1—0,3 g Probe in einen 5 ml 2 n Natronlauge enthaltenden 100 ml-Meßkolben ein (der Hals des Kolbens muß trocken sein), und verdünnt dann mit Wasser zur Marke. 5 ml dieser Lösung fügt man zu einem Gemisch von 10 ml Pufferlösung (siehe unten) und 10 bis 15 ml Wasser, setzt 2 Tropfen 0,2%ige wäßrige Lösung von Bordeauxrot zu und titriert mit 0,1 n Natriumhypochloritlösung (durch Verdünnen der Handelslösung hergestellt). Die rote Anfangsfärbung geht allmählich in Blau über und schlägt im Endpunkt scharf in Gelbgrün um. Das Äquivalentgewicht des Borhydrides ist $^1/_8$ des Molgewichtes. — *Pufferlösung:* Man versetzt die Lösung von 50 g KBr und 100 g $NaHCO_3$ in etwa 600 ml Wasser mit etwa 130 ml 6 n Natronlauge bis zum p_H-Wert 9,6 und ergänzt mit Wasser zu 1 l. H. Zellner.

Über die Formen der Kieselsäure, die colorimetrisch als Silicomolybdat oder als Molybdänblau erfaßt werden können, stellten D. T.-W. Chow und R. J. Robinson[3] neue Versuche an. Diese ergaben in Bestätigung früherer Befunde[4], daß man nur dann quantitative Resultate erhält, wenn in der Silicatlösung das Molverhältnis $Na_2O:SiO_2$ größer als eins ist, wenn also die gesamte Kieselsäure als Metasilicat-Ion vorliegt. Liegt ein SiO_2-Überschuß vor (kolloide Kieselsäure), so ergeben sich zu niedrige Werte. Der Minusfehler beträgt z. B. beim Molverhältnis $Na_2O:SiO_2$ 1:3,8 etwa 40%. Außerdem spielt aber auch die Kieselsäurekonzentration eine Rolle. Bei einem Kieselsäuregehalt von weniger als 300 mg SiO_2/l ist noch ein Molverhältnis $Na_2O:SiO_2$ = 1:2 zulässig, während in konzentrierteren Lösungen bei demselben Molverhältnis nur ein Teil der Kieselsäure erfaßt wird. In salzhaltigem Wasser (Seewasser) verschieben sich die Verhältnisse etwas. Die Verf. fanden, daß man in Seewasser richtige Kieselsäurewerte erhält, wenn man den Wert aus der mit destilliertem Wasser aufgestellten Eichkurve mit dem Faktor 1,24 multipliziert. — Die colorimetrischen Bestimmungen wurden ausgeführt, indem man 50 ml der Probelösung mit 2 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 0,2 ml 18 n Schwefelsäure versetzte und nach 5 min in einer 10 cm-Zelle bei 430 mμ gegen eine Lösung der Reagenzien photometrierte. H. Zellner.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 831—832 (1953). Res. Inst., Stanford, Calif. (USA).

[2] Über die jodometrische Bestimmung vgl. D. A. Lyttle, E. H. Jensen und W. A. Struck: Analyt. Chemistry **24**, 1843 (1953); vgl. diese Z. **140**, 450 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 646—648 (1953). Univ. Seattle, Wash. (USA).

[4] Robinson, R. J., u. G. Kemmerer: Trans. Wisconsin Acad. Sci. Arts, Letters **25**, 129 (1930); Robinson, R. J., u. B. S. Putnam: Diss. Univ. Seattle, 1940.

Die Zirkoniumbestimmung mit Mandelsäure gibt nach Mitteilung von E. C. Mills und S. E. Hermon[1] auch in verhältnismäßig stark schwefelsaurer Lösung (3 ml konz. Schwefelsäure in 65 ml Lösung) genaue Resultate, wenn man die Flüssigkeit nach Reagenszugabe zur Vervollständigung der Fällung mindestens 18 Std in der Wärme stehen läßt. Die Fällung selbst, das Auswaschen des Niederschlages usw. geschehen nach C. A. Kumins[2]. Nach der neuen Arbeitsweise erhielten die Verf. im Bereich von 3—28 mg Zr genaue, mit den Ergebnissen der Kupferron- und der Ammoniumhydroxydmethode übereinstimmende Resultate. H. Zellner.

Zur Bestimmung von Blei als Sulfat schlagen Ph. J. Elving und W. C. Zook[3] die *Fällung in homogener Lösung* vor. Die notwendigen Sulfat-Ionen werden durch Hydrolyse von Dimethylsulfat im Methanol enthaltender Lösung erzeugt.[4] Methanol reguliert die Hydrolysegeschwindigkeit und setzt die Löslichkeit des Bleisulfats herab. Die Methanolkonzentration muß der Bleimenge angepaßt werden. Die besten Bedingungen sind für 1 mg Pb 80%ige Methanollösung und 2stündige Digestion, für 10 mg und mehr Blei 70%ige Methanollösung und 1stündige Digestion. Dimethylsulfat wird in reinen Bleilösungen in 100fachem Überschuß, in Gegenwart großer Mengen von Fremd-Ionen in 200fachem Überschuß angewendet. Der $PbSO_4$-Niederschlag ist körnig und gut filtrierbar. Mn und Ni stören nicht, Cu und Zn unwesentlich, dagegen verursachen große Fe^{III}- und Al-Mengen zu niedrige Bleiwerte. Große Mengen Nitrat-Ion werden vor der Bleibestimmung entfernt. — *Ausführung.* Eine Lösung von 10—100 mg Blei als Nitrat versetzt man in einem 250 ml-Becher mit 70 ml Methanol, ergänzt mit Wasser auf 98 ml, fügt 2 ml Dimethylsulfat hinzu, bedeckt und bringt sofort auf ein Dampfbad. Bei dem folgenden 1stündigen Digerieren füllt man mit 70%igem Methanol immer wieder zum ursprünglichen Volumen auf. Dann kühlt man im Eisbad und läßt 30 min stehen. Man spült dann den Niederschlag mit einem Minimum von 70%igem Methanol in einen Filtriertiegel, trocknet 15 min lang bei 120° C, erhitzt im Muffelofen bei 550° C 1 Std lang und wägt abgekühlt das erhaltene $PbSO_4$. H. Zellner.

Über eine ultraviolett-spektrophotometrische Niob-Bestimmung in Gegenwart von Titan berichtet G. Charlot[5]. Man mißt die Extinktion der mit H_2O_2 versetzten Lösungen bei 410 mμ (Maximum der Ti-Absorption, geringe Nb-Absorption und 340 mμ (Maximum der Nb-Absorption, geringe, aber nicht zu vernachlässigende Ti-Absorption). — *Ausführung.* 0,5 g feingepulvertes Probematerial, das etwa 100 bis 200 mg Nb_2O_5, Ta_2O_5 und TiO_2 enthalten soll, wird mit 7—8 g Kaliumpyrosulfat 20 bis 30 min lang geschmolzen ohne daß SO_3 entweicht, und dann noch 5 min bei 900° C erhitzt. Man laugt die Schmelze mit 150 ml 10%iger Weinsäurelösung aus, filtriert und wäscht mit 2%iger Weinsäurelösung nach. Der Rückstand wird nach Entfernung der Kieselsäure durch Fluorieren nochmals aufgeschlossen und die Lösung der Schmelze mit der Hauptlösung vereinigt. Man fällt in der weinsauren Lösung die Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe mit H_2S aus, filtriert und wäscht mit einer Lösung, die 5% Weinsäure und 0.5% Schwefelsäure enthält.

---

[1] Analyst (London) **78**, 256 (1953). High Duty Alloys, Ltd., Slough, Bucks. (England).

[2] Analyt. Chemistry **19**, 376 (1947); vgl. diese Z. **131**, 445 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 502—504 (1953). Pennsylvania State College, State College, Pa. (USA).

[4] Vgl. Caley, E. R., u. Ph. J. Elving: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 264 (1938); Elving, Ph. J., u. R. E. van Atta: Analyt. Chemistry **22**, 1375 (1950); vgl. diese Z. **134**, 216 (1951/52).

[5] Chimie analytique **35**, 51—53 (1953). Ecole Supérieure de Phys. et de Chim. Industr., Paris.

Aus dem mit Ammoniak im geringen Überschuß versetzten Filtrat werden durch Einleiten von H_2S die Elemente der Schwefelammoniumgruppe ausgefällt. Es wird filtriert und mit einer Lösung ausgewaschen, die 5 molar an Ammoniumsulfid, 10%ig an Ammoniak und 2%ig an Weinsäure ist. Man säuert die Lösung gegen Methylorange an, verkocht den Schwefelwasserstoff und filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab. Der Niederschlag muß verascht werden, da er etwas Ta_2O_5 enthalten kann. Zum Filtrat fügt man solange konz. Salzsäure zu, bis die Lösung 1,5—1,8 n ist. Dann fällt man in der Kälte durch tropfenweise Zugabe von 6%iger, frisch bereiteter wäßriger Kupferronlösung bis zum Überschuß Niob, Tantal und Titan aus, filtriert nach 15 min und wäscht mit 15%iger Salzsäure, die 0,15% Kupferron enthält. Man verascht, verglüht und ermittelt die Summe der Oxyde. Die Oxyde werden dann mit 3 g Kaliumpyrosulfat wie oben beschrieben aufgeschlossen, die Schmelze wird mit 100 ml 10%iger Weinsäurelösung ausgelaugt und die Lösung auf 250 ml aufgefüllt. Zur *Titanbestimmung* entnimmt man 10 ml in einen 50 ml-Meßkolben, fügt 10 ml 9 n Schwefelsäure (25%ig) und 2 ml 6%iges Wasserstoffperoxyd zu, füllt bis zur Marke auf und bestimmt gegen einen Blindansatz die Absorption bei 410 und 340 mμ. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen mit Titantestlosung aufgestellt. Man kann 0,25—5 mg TiO_2/50 ml mit einem relativen Fehler von 0,5% bestimmen. Die molekularen Extinktionskoeffizienten sind bei 410 mμ 745 $\pm$ 2 und bei 340 mμ 238,5 $\pm$ 0,5. *Für die Niobbestimmung* versetzt man eine 10 ml-Abnahme in einem 50 ml-Meßkolben mit 25 ml konz. Schwefelsäure, kühlt ab, fügt 2 ml 6%iges Wasserstoffperoxyd und danach 5 ml 85%ige Phosphorsäure zu, füllt auf und bestimmt gegen einen Blindansatz bei 340 mμ die Absorption. Die Eichkurve wird unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Man kann 0,5—5 mg Nb_2O_5/50 ml mit einem relativen Fehler von 1% bestimmen. Der molekulare Extinktionskoeffizient liegt bei 892 $\pm$ 2. Um den wahren Niobgehalt zu erhalten muß von der Niobextinktion bei 340 mμ die Titandioxydextinktion abgezogen werden. Der Tantalgehalt wird aus der Differenz bestimmt. Die Reagenzienzugaben können in weiten Grenzen variiert werden, ohne daß sie die Ergebnisse beeinflussen. H. Pohl.

Zur Bestimmung von Niob, Tantal und Titan nebeneinander geht H. Bhattacharya[1] von der Beobachtung aus, daß Tantal quantitativ und Titan zum größten Teil in 2%iger Ammoniumoxalatlösung bei p_H 4,0—4,2 mit Tannin gefällt werden. In Lösung gebliebenes TiO_2 wird mit Ammoniak im Filtrat gefällt und gravimetrisch oder colorimetrisch bestimmt. Ist noch Niob vorhanden, so bleibt es fast völlig in Lösung. Nur ein kleiner Rest wird von dem Tantal-Titanniederschlag zurückgehalten; er kann aber durch Wiederholung der Tanninfällung gewonnen werden. In den Filtraten bestimmt man dann das Niob gravimetrisch, und zieht vom erhaltenen Wert das colorimetrisch bestimmte Titan ab. — *Arbeitsweise.* Die Niob, Tantal und Titan enthaltende Lösung versetzt man in einem 600 ml-Becher mit soviel 4%iger Ammonoxalatlösung, daß der $(NH_4)_2C_2O_4$-Gehalt nach dem Verdünnen auf 300 ml 2% beträgt. Hierauf stellt man unter Verwendung von 3 ml Bromphenolblauindicator auf p_H 4,0 ein, indem man Schwefelsäure (1:1) oder Ammoniak (1:1) zugibt. Zur kochenden Lösung fügt man eine Lösung von 1 g Tannin in 25 ml Wasser sowie eine Lösung von 20 g Ammoniumchlorid in 75 ml Wasser. Man kocht noch 2—3 min weiter und läßt dann zum Abkühlen 2—3 Std absetzen. Der durch Titan orange gefärbte Niederschlag wird nach dem Waschen mit heißer 2%iger Ammoniumchloridlösung, Filtrieren und Glühen nochmals aufgelöst und ein zweites Mal wie zuvor behandelt. Man laugt dann mit n Salzsäure den neuen Niederschlag aus,

[1] J. Indian chem. Soc. **29**, 891—894 (1952). Univ. College, Sci. and Technol., Calcutta (Indien).

neutralisiert mit Ammoniak, filtriert und glüht. Kieselsäure wird sodann mit ein paar ml Flußsäure und 2—3 Tropfen Schwefelsäure, deren Überschuß sorgfältig vertrieben wird, abgeraucht. Es verbleibt der Niederschlag A, der gewogen wird (Ta_2O_5 + TiO_2). Die vereinigten Filtrate konzentriert man auf etwa 400 ml, behandelt mit 2 g Tannin und Ammoniak unter Vermeidung eines Überschusses und kocht. Der Niederschlag daraus wird nach 2—3stündigem Absetzen genau wie zuvor filtriert, gewaschen, geglüht, mit n Salzsäure ausgelaugt, die Lösung mit Ammoniak neutralisiert, filtriert, der Niederschlag geglüht, von SiO_2 befreit und gewogen [Niederschlag B (Nb_2O_5 + TiO_2)]. In jedem der beiden Niederschläge A und B bestimmt man Titan colorimetrisch, indem man die geglühten Oxyde mit $KHSO_4$ schmelzt und mit einer Lösung von 2 g Ammoniumoxalat in 50 ml Wasser auszieht. Man bringt die Lösung in einem Meßkolben auf 100 ml. Die mit H_2O_2 erzeugte Färbung vergleicht man mit der einer Standard-Titanlösung, die mit den gleichen Mengen $KHSO_4$ und Ammoniumoxalat behandelt wurde. H. Zellner.

Zur Bestimmung von metallischem Eisen, FeO und Fe_2O_3 nebeneinander in Eisenschwamm entwickelten J. Aubry und F. Marion[1] ein Verfahren, bei welchem die Probe mit einer gesättigten Lösung von Silberrhodanid in einer Flüssigkeit behandelt wird, die 25% Ammoniumrhodanid in einem Gemisch von 75% Wasser und 25% Dioxan enthält. Das metallische Eisen löst sich in diesem Reagens beim Erhitzen am Rückflußkühler unter Bildung eines luftbeständigen Eisen(II)-komplexes [$Fe(SCN)_6 \cdot (NH_4)_4$], der auch durch Erdalkalihydroxyde nicht zersetzt wird. Eine entsprechende Menge Silber wird metallisch niedergeschlagen. Die Eisenoxyde bleiben bei der Behandlung mit dem Silberreagens unverändert. Man filtriert, zerstört den Eisenkomplex und den überschüssigen Silberkomplex im Filtrat mit Quecksilbernitratlösung, unter Abscheidung von AgSCN und $Hg(SCN)_2$ und bestimmt in der Lösung das Eisen(II) durch Titration mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung. Den ersten Niederschlag, der die Eisenoxyde neben metallischem Silber enthält, behandelt man bei 80° C mit Bromlösung, wodurch AgBr entsteht, ohne daß die Eisenoxyde angegriffen werden. Man löst die Oxyde hierauf in Salzsäure unter Luftausschluß und bestimmt das 2- und 3-wertige Eisen. H. Zellner.

Sehr kleine Mengen von Ruthenium können nach J. E. Currah, Alice Fischel, W. A. E. McBryde und F. E. Beamish[2] bestimmt werden, indem man die Intensität der mit p-Nitrosodimethylanilin bei p_H 4,1 erhaltene flaschengrüne Färbung mißt. Von den übrigen Elementen der Platingruppe, von denen Osmium eine ähnliche, wenn auch geringere Lichtabsorption aufweist, trennt man zuvor durch Destillation des Oxyds. Das Beersche Gesetz ist bei 610 mμ (Absorptionsmaximum) weitgehend erfüllt. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei etwa 2,9 μg Ru/ml. — *Arbeitsweise.* Die Probe, die etwa 6—60 μg Ruthenium enthält, neutralisiert man annähernd und bringt auf 5 ml. Dazu fügt man 1 ml Essigsäure-Acetatpuffer (4 m in bezug auf Essigsäure und 1 m in bezug auf Natriumacetat) sowie 2 ml 0,15%ige wäßrige Lösung von p-Nitrosodimethylanilin. Sodann erhitzt man in einem Wasserbad 50 min lang auf 70° ± 4° C in einem 25 × 150 mm-Borsilicatröhrchen. Nach dem Abkühlen verdünnt man im Meßkolben mit Wasser auf 25 ml und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 610 mμ gegen eine Blindprobe mit den Reagenzien. — Zur Abtrennung des Rutheniums als Tetroxyd dient zweckmäßig das auf der Umsetzung mit Perchlorsäure in Anwesenheit einer kleinen Menge Natriumbismutat beruhende Verfahren von D. D. de Ford[3]. Das überdestillierte RuO_4

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **235**, 1509—1510 (1952).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1980—1982 (1952). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

[3] de Ford, D. D.: Oak Ridge, U.S. Atomic Energy Comm., Document NP-1104 (Dez. 1949).

wird in einer mit 6 n Natronlauge beschickten Vorlage aufgefangen. 200 μg Ru wurden nach der Destillation mit einem Verlust von etwa 2% wiedergefunden. H. Zellner.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen wurden von J. Goerdeler und H. Domgörgen[1] die Methoden von H. Wüstner[2] sowie von D. Davidson[3] für Mengen von 3—5 mg modifiziert. Bei beiden Methoden müssen die Stoffe stickstoff- und schwefelfrei sein. Außerdem versagt der Nachweis bei stark gefärbten und bei hochschmelzenden, schwerlöslichen Substanzen. Die Verf. arbeiteten ferner ein Verfahren auf der Grundlage der thermischen Zersetzung aus, bei dem der Sauerstoff als Kohlenoxyd bzw. Kohlendioxyd nachgewiesen wird. Das Verfahren gibt auch in Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel richtige Resultate. — *Nachweis mit Eisen(III)-thyiocyanat* (*Solvatationsmethode nach* Davidson). Reagens ist der Extrakt einer Lösung von 5 g KSCN und 4 g $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in 20 ml Wasser mit 30 ml Äther. Ein kleines Glasstäbchen taucht man in die ätherische Lösung ein und läßt den Äther verdunsten. Von der zu prüfenden Substanz bringt man ein Capillartröpfchen auf den Objektträger und verrührt es mit dem Stäbchen. Bei Anwesenheit von sauerstoff- und schwefelhaltiger Substanz wird das Tröpfchen hellrot bis dunkelviolett gefärbt. Feste Substanzen werden in der Schmelze verrührt oder in hochkonzentrierter Lösung angewandt. — *Thermische Zersetzung.* Man bringt 3—5 mg Substanz in ein Schiffchen und schiebt dieses in ein etwa 35 cm langes, 1 cm weites Verbrennungsrohr, das hinter dem Schiffchen einen Platinkontakt (Block oder Drahtspirale) enthält. Dieser wird mit einem vollen Breitbrenner erhitzt. Man verdrängt die Luft aus dem Rohr mit Stickstoff, zersetzt dann die Substanz in üblicher Weise mit einem Teclubrenner und leitet die entstehenden Gase im N_2-Strom durch 1 ml einer Cu_2Cl_2-Lösung, die man durch Schütteln von 5 g Kupfer(I)-chlorid mit 40 ml gesättigter NaCl-Lösung erhält. Die Zersetzung der Substanz dauert 2 min. Treten keine Gasblasen auf, so werden die Brenner gelöscht und mit Stickstoff nachgespült. Nach 1—2 min entfernt man das Reagensglas, füllt es mit Wasser, schwenkt um und tropft einige Tropfen käuflicher $PdCl_2$-Lösung („für den Leuchtgasnachweis") auf den Flüssigkeitsspiegel. Bei Anwesenheit von CO tritt Verfärbung von Gelb nach Schwarz ein. Bei der Untersuchung S-haltiger Substanz werden 2 Reagensgläser als Vorlagen hintereinander geschaltet. Das erste enthält gesättigte $Ba(OH)_2$-Lösung, das zweite die Cu_2Cl_2-Lösung. In dem ersten Glas kann CO_2 durch Prüfen des Niederschlages mit Salzsäure nachgewiesen werden.

H. Freytag.

Die direkte Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen nach Unterzaucher wird in ihrer historischen Entwicklung, in ihrem Prinzip sowie in ihrer Ausführung unter Berücksichtigung der Apparatur und der dazu verwendeten Materialien und Reagenzien eingehend von J. Unterzaucher[4] behandelt.

H. Freytag.

Eine Anwendung der Bromcyanometrie für die Mikrobestimmung von Brom und Chlor in organischen Verbindungen beschreibt J. A. C. van Pinxteren[5]. Das beim Aufschluß mit einer Mischung von Kaliumchromat und Schwefelsäure in Gegen-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 212—217 (1953). Univ. Bonn.

[2] Diese Z. **87**, 114 (1932); **88**, 194 (1932).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 40 (1940).

[4] Analyst (London) **77**, 584—595 (1952). Farbenf. Bayer, Leverkusen.

[5] Pharmac. Weekbl. **88**, 489—498 (1953) [Holländisch]. Rijksuniv., Utrecht (Holland).

wart von Silberchromat freigemachte Brom wird durch Stickstoff in zwei mit einer Mischung von Chromsäure und KCN beschickte Vorlagen getrieben und dort in Bromcyan übergeführt. In einer weiteren Vorlage wird durch Hydrazin etwa mitentstandenes Ozon festgehalten. Dieses Bromcyan macht in einer anderen Vorlage in angesäuerter KJ-Lösung eine entsprechende Menge an Jod frei. Etwa vorhandenes Chlor wird in Chlorcyan übergeführt, das aber kein Jod freisetzen kann und daher die Bestimmung nicht stört. — *Ausführung.* Die organische Bromverbindung wird in einer Menge, die 5—6 mg Brom entspricht, in eine Glaskapsel eingewogen und in das Gefäß *A* (Abb. 1) gebracht. Nach Zugabe von ungefähr 0,5 g Kaliumdi-

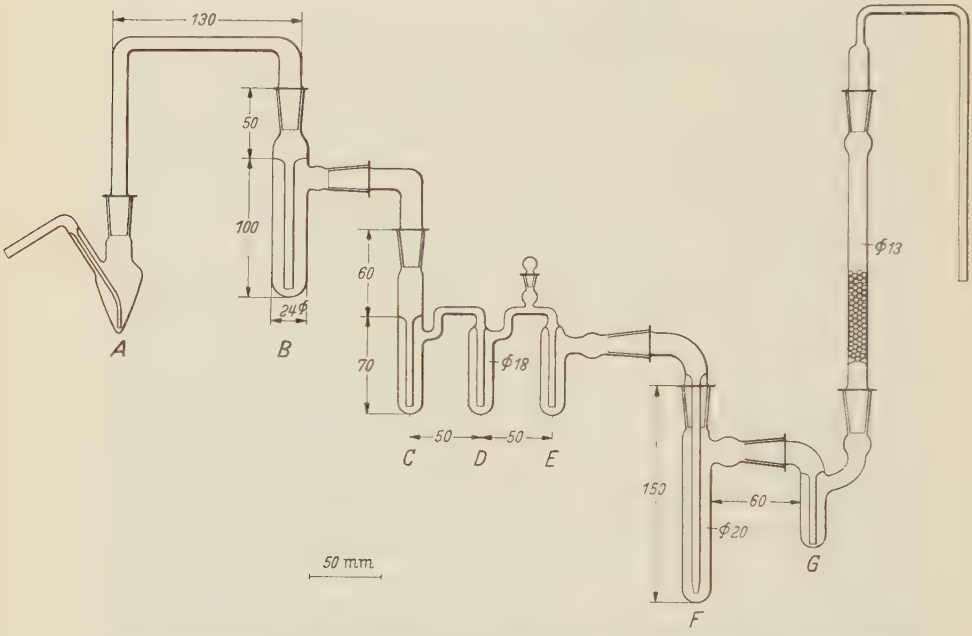

Abb. 1. Apparatur zur Mikrobestimmung von Brom und Chlor in organischen Verbindungen nach VAN PINXTEREN.

chromat, 0,1 g Silberchromat und 2—3 ml konz. Schwefelsäure schließt man schnell die Absorptionsgefäße und die Stickstoffzufuhr an. Die Absorptionsgefäße werden bis zur Hälfte gefüllt: *C* und *D* erhalten gleiche Volumina Chromsäure (150 g in 80 g Wasser) und n KCN-Lösung. In *E* befindet sich 1%ige Hydrazinsulfatlösung. Die Gefäße *F* und *G* sind mit 10 bzw. 5 ml schwefelsaurer n KJ-Lösung beschickt. Die sich an dieses Gefäß anschließende Säule ist mit Glasperlen gefüllt, die ebenfalls mit dieser KJ-Lösung befeuchtet sind. Der Kolben *A* darf nicht höher als auf 150° C erhitzt werden, die Kolben *C* und *D* stehen in einem Wasserbad von 60° C, die sauren KJ-Lösungen werden mit Eiswasser gekühlt. Nach 45 min werden die KJ-Lösungen vereinigt und mit 0,01 n Thiosulfatlösung in üblicher Weise titriert. — Die Methode kann auch zur Bestimmung von Chlor verwendet werden, wenn man das Gefäß *B* mit einer Mischung von n KBr-Lösung und n Schwefelsäure beschickt und im übrigen wie vorher beschrieben verfährt. Das Chlor macht Brom frei, das in *C* und *D* in BrCN übergeführt wird. An Hand mehrerer Tabellen wird die Brauchbarkeit des Verfahrens belegt. L. ACKER.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Überjodsäure als Reagens für funktionelle Gruppen in der organischen Chemie behandelt M. P. Fleury[1]. Überjodsäure reagiert mit *primären Alkoholen* zu Formaldehyd, mit *sekundären* zu Ameisensäure, z. B. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH + 2HJO_4 = 2HCHO + HCOOH + H_2O + 2HJO_3$. Auf diese Weise ist es möglich, in Polyalkoholen leicht und schnell die primären und sekundären Alkoholgruppen festzustellen. Jedoch geben auch andere Gruppen, z. B. Aldehyde und Ketone, ähnliche Reaktionen, wenn auch langsamer, so daß das Verfahren nicht generell anwendbar ist. — Besprochen wird die *Bestimmung des Glycerins* in verschiedenen Mischungen, auch bei Gegenwart von Substanzen, die selbst mit Überjodsäure reagieren, ferner die *Bestimmung von Weinsäure und Gluconsäure* und schließlich von *α-Aminoalkoholen*, die zu NH_3 und Formaldehyd oxydiert werden. Zur quantitativen Analyse kann die nicht verbrauchte Überjodsäure mit KJ bei p_H 7—8 ermittelt werden, oder auch die Reaktionsprodukte Ameisensäure bzw. Aldehyd nach einer der bekannten Methoden. G. Denk.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Aminogruppen mit diazotierter Sulfanilsäure wurde von D. Fraser und H. G. Higgins[2] eingehend untersucht. Die Versuche wurden mit Glycin, Lysin, Arginin und Tryptophan ausgeführt. 1 ml einer 1%igen Lösung von wasserfreier Sulfanilsäure in 10%iger Salzsäure und 1 ml 5%ige Natriumnitritlösung wurden zu nicht mehr als 10 ml Aminosäurelösung in einem 25 ml-Meßkolben gefügt. Nach 30 min langem Stehen bei Raumtemperatur versetzte man mit 3 ml 20%iger Natriumcarbonatlösung und füllte zur Marke mit Wasser auf. Die Reaktionen der Aminogruppen werden vom p_H-Wert beeinflußt. Das Optimum für Lysin liegt bei p_H 9. Äthanol stört die Umsetzungen. Zur Verringerung der Desaminierung kann man das Diazotierungsgemisch auf 10 ml verdünnen und die Aminosaurelösung gerade vor der Alkalizugabe zufügen. Die Extinktionen bei 363 mμ der Azoderivate von Glycin und Lysin gehorchen, bezogen auf die ursprüngliche Aminosäurekonzentration, dem Beer-Lambertschen Gesetz. Bei Lysin bleibt die Extinktion konstant, wenn das anfängliche molare Verhältnis von Lysin zu Sulfanilsäure 0,5 übersteigt, die ε-Aminogruppe nimmt also an der Reaktion nicht teil. Das Absorptionsspektrum der Argininverbindung zeigt ein nach 356 mμ verschobenes Maximum. Der Extinktionskoeffizient ist kleiner als bei Glycin und Lysin. Das Absorptionsspektrum der Tryptophanverbindung deutet darauf hin, daß die Aminogruppe, allerdings nur in geringem Ausmaße, reagiert. Die Azoderivate unzerstörter Proteine und ihrer mit Säure erhaltenen Hydrolysate zeigen mit dem Aminostickstoff zunehmende Extinktionswerte bei 363 mμ. Bei Anwendung der Kupplungsreaktion zur Bestimmung der Aminogruppen in Proteinen und ihren Abbauproduktien besteht die Hauptschwierigkeit darin, den Anteil abzuschätzen, den die Imidazol-, Phenol- und Iminogruppen an der Absorption bei 363 mμ haben. Der Hauptvorteil der Methode liegt in der Einfachheit und Geschwindigkeit der Ausführung. Da die van Slyke-Methode und die Formoltitration oft unsichere Werte liefern, ist eine weitere Methode zur Bestimmung der freien Aminogruppen erwünscht. H. Freytag.

Die Bestimmung primärer Alkohole erfolgt nach L. N. Petrova[3] durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur wodurch auch flüchtige Alkohole und wasserhaltige Gemische analysiert werden

[1] Chim. analytique **35**, 197—206 (1953). Faculté de Pharmacie, Paris.

[2] Nature (London) **172**, 459—460 (1953). Commonwealth Sci. and Ind. Res. Organiz., Melbourne (Australien).

[3] Ž. anal. Chim. **8**, 61—62 (1953) [Russisch]. Allunions wissensch. Inst. synth. u. natürl. Duftstoffe, Moskau.

können. Methylalkohol wird in 5—10 min quantitativ acetyliert, wobei ein Überschuß an Acetanhydrid keinen Einfluß ausübt. Äthylalkohol wird am schwersten acetyliert, hierbei ist es wichtig, daß der Überschuß der zur Esterbildung erforderlichen Säure nicht mehr als 25% beträgt. Wäßrige Alkohollösungen, Phenole und primäre Alkohole mit einer Doppelbindung in 2, 3-Stellung werden in 2 Std acetyliert, sekundäre Alkohole nur unvollständig, während tertiäre Alkohole überhaupt nicht reagieren und dadurch die Bestimmung nicht stören. — Man gibt zu 0,005 bis 0,008 Molen des zu untersuchenden Alkohols mit einer Pipette 3 –4 ml eines Gemisches von 1 Teil Acetanhydrid und 3 Teilen Pyridin, fügt nach 1 bzw. 2 Std 20 ml heißes Wasser, nach Abkühlen 20 –25 ml 0,5 n Lauge zur Neutralisation der Hauptmenge der Säure zu und titriert den Rest an Säure mit 0,5 n Lauge in Gegenwart von Phenolphthalein bis zur konstanten Rosafärbung. Gleichzeitig wird eine Blindprobe angesetzt. 1 ml 0,5 n Lauge entspricht 0,5 Molen Alkohol. Bei Bestimmung flüchtiger Alkohole oder von Alkoholen in leichtflüchtigen Lösungsmitteln wird das Acetylierungsgemisch in dem Kolben vorgelegt. A. Trofimow.

Ternäre Gemische von Methanol, Äthanol und Aceton sowie die entsprechenden binären Teilmischungen daraus können nach dem Verfahren von H. H. Amer, R. R. Paxton und M. van Winkle[1] durch Ermittlung ihres Brechungsindexes und Siedepunkts sehr genau bestimmt werden. Die gefundenen Werte werden in ein Dreiecksdiagramm eingetragen, in dem man zuvor den Kurvenverlauf für die betreffenden Siedepunktszahlen aller Mischungen von 0—100% zwischen 56,8 und 78° C sowie die Brechungszahlen von 1,328 –1,362 festgelegt hat. Die sich unter fast senkrechtem Winkel kreuzenden paarweisen Linien ermöglichen eine Genauigkeit innerhalb 0,005 Molenbrucheinheiten. H. Zellner.

Einige Reaktionen zum Nachweis von höheren Alkoholen, von Linolsäure, Ascorbinsäure und Phenolen beschreibt L. Rosenthaler[2]. — *Für den Nachweis von höheren Alkoholen* wird die Reaktion mit p-Dimethylamidobenzaldehyd in schwefelsaurer Lösung nach H. Auterhoff[3] empfohlen. Sie kann benutzt werden, um *Äthylalkohol* auf beigemengte andere Alkohole zu prüfen. Hierzu löst man 0,05 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 1 ml des zu prüfenden Äthanols, versetzt mit 2 ml konz. Schwefelsäure und beobachtet das Auftreten von Färbungen sofort nach dem Vermischen, nach 3 und 24 Std. Blindprobe mit reinstem Äthylalkohol ist stets gleichzeitig anzusetzen. Folgende Alkohole sind noch in Verdünnungen 1:10000 zu erkennen: *Methylalkohol* zeigt nach 3 Std eine sehr schwache Braunfärbung mit rötlichem Stich, nach 24 Std ein schwaches Rötlichbraun. *n-Propylalkohol* liefert sofort ein Braunrot, das nach 24 Std stärker wird. Stets ist Fluorescenz beobachtbar. *Isopropylalkohol* gibt erst nach 24 Std schwache Braunfärbung mit rötlichem Stich und schwache Fluorescenz. *Isobutylalkohol* sowie *tert. Butylalkohol* haben rotbraune Färbung und Fluorescenz, *Isoamylalkohol* stark blutrote Fluorescenz. Die höheren Alkohole sind noch so in 1:100000-Verdünnungen unterscheidbar. Reiner Äthylalkohol gibt nach 24 Std nur schwache Rosafärbung. — *Farbreaktionen der Linolsäure.* Versetzt man 0,5 g einer 1%igen Lösung von Linolsäure mit 2 ml konz. Schwefelsäure, die Vanillin (a), p-Oxybenzaldehyd (b), p-Dimethylamidobenzaldehyd (c) oder Glucose (d) enthält, so entstehen braune bis purpurne Färbungen, die sich in 4 Std vertiefen. Die Lösungen fluorescieren dann schwach grün (bei a, b) oder stark hellblau (bei c, d). Mit a oder b versetzte Proben zeigen nach Verdünnen auf 5faches Volumen mit Alkohol Lila-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1204—1206 (1953). Univ. Stanford, Calif., bzw. Univ. Austin, Texas (USA).

[2] Pharmac. Acta Helvetiae **27**, 272—276 (1952).

[3] Pharmaz. Zentralhalle Deutschl. **89**, 293 (1950); vgl. diese Z. **134**, 223 (1951/52).

färbung. Mit wenig Schwefelsäure erhitzte Linolsäurelösung liefert bei Zusatz zu Vanillin- oder p-Oxybenzaldehyd-Salzsäure lilafarbige Flüssigkeiten. — *Ascorbinsäure.* 0,1—0,5 Ascorbinsäure in 1 g einer 10%igen Lösung von KCl, KBr, KJ oder Na_2F_2 versetzt man mit 0,5 ml einer 5%igen $CuSO_4$-Lösung. Die Flüssigkeit bleibt nur in KCl-haltiger Lösung klar. Sonst bilden sich weiße Niederschläge, in Gegenwart von Na_2F_2 ein roter Niederschlag, der aus elementarem Kupfer besteht. Ein vom Verf. beschriebener Nachweis der Ascorbinsäure[1], bei dem sie mit Jod oxydiert und die gebildete Dehydroascorbinsäure als Phenylosazon nachgewiesen wird, läßt sich besser mit Bromwasser durchführen. Der Bromüberschuß wird mit Luft vertrieben und die Lösung mit Phenylhydrazin-Natriumacetatlösung versetzt. Orangefarbige Trübung oder Niederschlag beweist Anwesenheit der Ascorbinsäure. — *Phenole.* Die Verwendung von Cer(IV)-ammoniumnitrat als Oxydationsmittel zum Nachweis von Phenolen erscheint nur bedingt möglich; die auftretenden Färbungen und Niederschläge sind (nach Meinung des Ref.) wenig kennzeichnend. — Zum Schluß bringt der Verf. neue Belege für seine bereits früher[2] veröffentlichte Deutung der Reaktion von Komarowsky. H. Freytag.

Für die Bestimmung von Formaldehyd in Gegenwart von Phenolen und Phenolalkoholen findet J. I. de Jong[3] bei einer kritischen Gegenüberstellung verschiedener Methoden die Arbeitsweise nach E. Pfeil und G. Schroth[4] als am besten geeignet. — Der Verf. verfährt wie folgt: 1—2 Millimole Formaldehyd in etwa 10 ml Wasser werden mit 30 ml 0,1 m KCN-Lösung versetzt. Nach 5 min fügt man 10 ml 10%ige wäßrige Pyridinlösung und etwa 6 Tropfen 1%ige methylalkoholische Lösung von Diphenylcarbazon hinzu, worauf die Lösung mit n Salpetersäure bis zur Orangegelbfärbung versetzt wird. Anschließend titriert man mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur Rotviolettfärbung. Saure Formaldehydlösungen müssen dabei vor der KCN-Zugabe auf etwa p_H 7 gebracht werden, um HCN-Verluste zu vermeiden. Anwesenheit von 1 Millimol Phenol, Kresol, Saligenin, Methyl-p-Kresol, Natriumacetat, Essigsäure oder sekundärem Kaliumphosphat neben 1,284 Millimolen Formaldehyd stören dessen Bestimmung nicht. Der mittlere Bestimmungsfehler beträgt 0,3%. Das Verfahren wurde bei der Kontrolle des Fortganges einer Kondensationsreaktion angewendet. H. Kurtenacker.

Die colorimetrische Bestimmung von 2,3-ungesättigten Aldehyden (Fumaraldehydsäure, Maleinaldehydsäure) gründen F. L. Breusch und E. Ulusoy[5] auf die *Reaktion mit p-Aminophenol* in saurer Lösung. Es entstehen lösliche grüngelbe Kondensationsprodukte, deren Farbintensität gemessen wird. Gesättigte Aldehyde (Formaldehyd, Acetaldehyd, Heptanal) sowie Aceton, Alkohole und Mesityloxyd stören nicht, Benzaldehyd erst in Konzentrationen über 1%. Acrolein liefert Kondensationsprodukte, die sich unlöslich abscheiden. Zur Ausführung benötigt man eine Lösung von 300 mg p-Aminophenolhydrochlorid in 10 ml 6%iger Trichloressigsäure, die nach Behandlung mit wenig Tierkohle über Nacht ein klares, farbloses Filtrat gibt, das 48 Stunden stabil bleibt. Man löst den zu prüfenden Aldehyd (einige mg) in 10 ml Wasser oder in 1 ml Methanol oder 1 ml Aceton und füllt mit Wasser auf 10 ml auf. Von Gewebsextrakten verwendet man klares mit Trichloressigsäure enteiweißtes Filtrat. 1—4 ml dieser Lösung fügt man zu 0,5—3,5 ml 40%iger

[1] Rosenthaler, L., Pharmac. Acta Helvetiae **26**, 252 (1951).

[2] Rosenthaler, L., Chemiker-Ztg. **76**, 374 (1952).

[3] Recueil Trav. chim. Pays-Bas (Amsterdam) **72**, 356—357 (1953). Philips Res. Lab., Eindhoven (Holland).

[4] Diese Z. **134**, 333 (1952).

[5] Hoppe-Seiler's Z. physiol. Chem. **291**, 64—67 (1952). II. Chem. Inst., Univ. Istanbul (Türkei).

Trichloressigsäurelösung, füllt auf 8 ml mit Wasser auf und versetzt mit 2 ml Reagens. Die Färbung bleibt bei mehr als 6% Trichloressigsäuregehalt 2 Std konstant. Die Messung erfolgt im Stufenphotometer in 10 mm-Küvetten (Filter S 43). Der Extinktionskoeffizient ändert sich mit der Trichloressigsäurekonzentration, die daher nach der Messung mittels 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein bestimmt werden muß. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,62 mg Fumar- oder Maleinaldehydsäure, 0,08 mg Zimtaldehyd, 0,6 mg Furfurol und 16 mg Crotonaldehyd. Die Meßkurven für diese Substanzen werden angegeben. H. Freytag.

Zur Bestimmung von Crotonaldehyd in Butyraldehyd, allgemein zur *Bestimmung α-β-ungesättigter Aldehyde in Gegenwart gesättigter Aldehyde* kann nach J. Kubias und S. Pilný[1] die potentiometrische Titration mit Brom in wasserfreiem Methanol dienen. Man erreicht eine Genauigkeit von ±0,25 mg Crotonaldehyd. Ketone stören.

Gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe Äthyl-, Isopropyl-, n- und Isobutylalkohol, die Amylalkohole, Formaldehyd, Acetaldehyd, Butyraldehyd, Ameisen-, Essig- und Buttersäure, Äthyl- und Butylacetat sind ohne Einfluß. Wasser in kleinen Mengen stört ebenfalls nicht. Der Potentialsprung beträgt 50—100 mV, ist aber scharf ausgeprägt. Die Potentiale stellen sich in kürzerer Zeit als 1 min ein. Der als Lösungsmittel benutzte Methylalkohol muß analysenrein sein und folgendem Test genügen: 25 ml, versetzt mit 1 ml methanolischer Salzsäure [10 ml Salzsäure (D. 1,19), auf 100 ml mit obigem Methanol verdünnt], müssen nach Zugabe von 3 Tropfen 0,1 n Bromlösung nach H. P. Kaufmann und E. Hansen-Schmidt[2] zwischen Platin und Silberelektrode ein Potential von mehr als 780 mV zeigen, das während 10 min um nicht mehr als 10 mV abnehmen darf. Ist dies nicht der Fall, so unterwirft man das Methanol der fraktionierten Destillation, wobei der Vorlauf von ungefähr 20% verworfen wird. Oder man bestimmt titrimetrisch den Bromverbrauch des Methanols (eventuell noch minderer Qualität) und destilliert den Zusatz der gefundenen Brommenge wie schon erwähnt. — Zur Herstellung der 0,1 n Bromlösung sättigt man Methanol der angegebenen Qualität mit NaBr und löst darin 8 g Brom zu 1 Liter. Der Titer wird nach bekannten Methoden gestellt. Er soll in 1 Woche um nicht mehr als 1% abnehmen. — Die potentiometrische Titration wird wie üblich durchgeführt. Die Pt- und Ag-Elektroden in Spiralform sollen eine Fläche von 0,4 cm² aufweisen. Die Ag-Elektrode ist elektrolytisch mit AgBr zu versehen. — *Ausführungsbeispiel.* Man pipettiert die Standard-Crotonaldehydlösung in ein 100 ml-Gefäß, verdünnt mit Methanol auf 25 ml und fügt 1 ml methanolische Salzsäure (s. o.) hinzu. Nach Abkühlung und Vermischen versetzt man mit genau 5 ml reinem Butyraldehyd, kühlt und titriert mit 0,1 n Bromlösung aus einer 10 ml-Mikrobürette. In der Nähe des Äquivalenzpunktes liest man das Potential nach jeweils genau 60 sec nach Zugabe von stets 3 Tropfen Maßflüssigkeit ab. Die Auswertung erfolgt graphisch. Man kann auch nach dem Dead stop-Verfahren titrieren. Zur Analyse von Proben mit unbekanntem Gehalt setzt man Mengen mit möglichst nicht mehr als 35 mg Crotonaldehyd ein.
H. Freytag.

Die empfindliche Farbreaktion auf Aceton neben Formaldehyd und Acetaldehyd nach A. Castiglioni[3] wurde von L. Rosenthaler[4] in der Ausführung

[1] Chem. Listy **47**, 672—675 (1953) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Synthesia, Semlin (Jugoslavien).

[2] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 35 (1925).

[3] Ann. Chim. applicata **31**, 157 (1941). Vgl. L. Rosenthaler, diese Z. **48**, 165 (1909).

[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**, 360—361 (1952). Bern.

verbessert. Danach läßt man die Flüssigkeit nach Zugabe einiger Tropfen 1%iger äthylalkoholischer Furfurollösung und einiger Tr. Lauge 24 Std stehen, säuert mit Salzsäure an, verdünnt mit genügend Wasser und schüttelt mit wenig Äther aus. Nach Abdunsten des Äthers wird der Rückstand mit wenig rauchender Salzsäure übergossen. Himbeerrote Färbung zeigt Aceton an. Man kann so noch 1 μg Aceton in 1 ml (Verdünnung 1:1000000) nachweisen. Außer Aceton geben die Reaktion mit gleicher Empfindlichkeit *Methyläthylketon*, *Methylisobutylketon*, *Cyclohexanon* und *Methylcyclohexanon*. *Methylpentanon* zeigt in Verdünnung 1:1000 nur eine schwache braunlila Verfärbung, die bei 1:10000 nicht mehr auftritt. Acetaldehyd kann stören. Ein Blindversuch ist notwendig, da häufig käufliches Furfurol die Reaktion (wegen seines Acetongehaltes) an sich gibt. Ein solches Furfurol wird brauchbar, wenn man es 24 Std mit einigen Tr. Natronlauge stehen läßt und dann frisch destilliert. Bläuliche Färbungen im Blindversuch sind von den himbeerroten der Ketonreaktion deutlich unterscheidbar. H. Freytag.

Eine bromometrische Methode zur Bestimmung von Ameisensäure und von Nitrit teilen J. V. L. Longstaff und K. Singer[1] mit. Die Oxydation von Ameisensäure und Nitrit mit Brom verläuft bei Gegenwart von Pyridin bei Zimmertemperatur in weniger als 2 min quantitativ. — *Ausführung.* Zur Lösung, die 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Ameisensäure oder Nitrit enthalten soll, gibt man in einem 250 ml-Meßkolben reinstes Pyridin, erhalten durch Destillation von Pyridin bei Gegenwart von 1% Brom, und 20 ml einer 0,1 n Bromlösung (2,9 ml Brom in 1 Liter Eisessig, dem etwas Wasser zugesetzt ist). Nach 3 min versetzt man mit 10 ml einer 20%igen Kaliumjodidlösung, spült die Kolbenwand rasch mit 50 ml Wasser ab, gibt mit einer Pipette 5 ml einer 0,1 n Thiosulfatlösung hinzu und titriert den Rest mit eingestellter 0,04 n Thiosulfatlösung. Eine Blindprobe, bei der statt der Analysensubstanz Wasser verwendet wird, wird in gleicher Weise mit gleichen Mengen durchgeführt. Die Differenz im Verbrauch an 0,04 n $Na_2S_2O_3$-Lösung zwischen den beiden Bestimmungen ist dann äquivalent dem Gehalt an Formiat bzw. Nitrit. Nitrate stören die Analyse nicht. Der Fehler der Ameisensäurebestimmung in 5 ml 0,05 m Lösung ist kleiner als 0,5%. G. Denk.

Die Bestimmung von Essigsäureanhydrid nach G. Parravano[2] beruht auf der Acetylierung des Anilins und seiner diazometrischen Titration. — *Ausführung.* 0,75 $\pm$ 0,05 g Anilin werden — als Blindprobe — in einem 600 ml-Becherglas mit 35 ml Benzol und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Man versetzt mit 200 ml Wasser, vermischt mit 50 ml 1:1 verdünnter Salzsäure, und fügt 5 g bromatfreies Kaliumbromid zu, worauf mit 200 U/min mechanisch gerührt wird. Bei 15—20° C titriert man mit 0,2 n Natriumnitritlösung (die gegen Sulfanilsäure oder Anilinchlorhydrat gestellt ist) und ermittelt den Titrationsendpunkt durch Tüpfeln auf Jodidstärkepapier. Die Reaktion muß wenigstens 5 min bestehen bleiben. Man berechnet den Verbrauch an Nitritlösung (f ml) je Gramm Anilin. Zur Bestimmung des Essigsäureanhydrids löst man 1,5 $\cdot$ 0,1 g Anilin (g) in 25 ml Benzol, kühlt 5 min lang in Eiswasser und fügt tropfenweise unter Weiterkühlung und Rühren 1,0 $\pm$ 0,1 g des Essigsäureanhydrids (p Gramm) zu. Nach 5 min entnimmt man das Becherglas dem Kühlbad, versetzt die Lösung mit 10 ml Benzol und läßt bei etwa 20° C durchreagieren. Nach 10 min verdünnt man mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff, fügt 200 ml Wasser mit 50 ml 1:1 verdünnter Salzsäure sowie 5 g Kaliumbromid zu und titriert mit der 0,2 n Nitritlösung (Verbrauch: C ml). Wenn

---

[1] Analyst (London) **78**, 491—494 (1953). Roy. Holloway College, Englefield Green, Surr. (England).

[2] Chim. analytique **35**, 13—16 (1953).

N die Normalität der Nitritlösung bedeutet, so errechnet sich der Essigsäureanhydridgehalt (Molekulargewicht 102,089) in Prozent aus $[(f \cdot g - C)N \cdot 10{,}21]/p$. Ohne Blindprobe (der f-Wert braucht nur gelegentlich ermittelt zu werden) benötigen 2 Bestimmungen weniger als 1 Std. Die Ergebnisse sind auf 0,3% genau.

H. Freytag.

Zur Bestimmung der Fettsäuren in Oxyfettsäuren enthaltenden Gemischen empfehlen K. T. Achaya und S. A. Saletore[1] eine Esterfraktionierungsmethode. Sie wird an der Analyse eines Gemisches von 70 Gew.-T. Erdnußöl und 30 Gew.-T. Ricinolsäure dargelegt. Die gesättigten Fettsäuren werden durch die übliche Fällung in Form der Bleisalze aus alkoholischer Lösung entfernt. Die Trennung der Ölsäure (mit Linolsäure) von der Ricinolsäure kann durch doppelte Fällung der Harnstoff-Einschlußverbindung der Ölsäure-Linolsäure in methylalkoholischer Lösung erfolgen. In einem 5 Liter-Becherglas werden 75,85 g der löslichen Bleisalze (bei der vorangehenden Trennung wurden 77,82 g erhalten) unter Umrühren langsam mit etwa 1200 ml mit Harnstoff gesättigtem Methylalkohol versetzt. Man muß dreimal so viel Harnstoff verwenden, als die vorhandenen Säuren wiegen. Den Niederschlag saugt man ab und wäscht mit harnstoffgesättigtem Methylalkohol. Hierauf zersetzt man die Einschlußverbindungen im Rückstand mit Wasser, das leicht angesäuert ist, und extrahiert die Fettsäuren mit Äther. Aus dem Filtrat verjagt man das Methanol und behandelt den Rückstand — lösliche Einschlußverbindungen enthaltend — wie oben. Ölsäure liefert eine unlösliche, Ricinolsäure hingegen eine lösliche Harnstoffverbindung. Die lösliche Einschlußverbindung enthält außer Ricinol- auch Linolsäure, deren Methylester unter vermindertem Druck bei gleicher Temperatur sieden. Acetylierung dieser Methylester erhöht den Siedepunkt des Ricinolsäureesters um 35° C bei 10 mm Hg. Die schließlich erhaltenen 3 Fraktionen (alkoholunlösliche Bleisalze, in Methanol unlösliche Harnstoffeinschlußverbindungen, in Methanol lösliche Einschlußverbindungen) wurden als Methylester bzw. acetylierte Methylester fraktionierter Destillation (bei 0,6 bis 0,8 mm Hg) unterworfen (Ergebnisse im Original). Die Zusammensetzung des Analysengemisches wird aus den Verseifungsäquivalenten und Jodzahlen der fraktionierten Methylester der gesättigten und Ölsäure-Linolsäureextrakte und der fraktionierten, acetylierten Methylester der Ricinolsäureextrakts berechnet. Die Werte stimmen mit den theoretischen sehr befriedigend überein. H. Freytag.

Zur Bestimmung der Acetessigsäure benutzt F. Bahner[1] die Reaktion mit Salicylaldehyd, die sehr empfindlich und spezifisch ist, wenn unter Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet wird und wenn Temperatur und Belichtung konstant gehalten werden. Es lassen sich dann 0,05 μg Acetessigsäure in 0,1 ml Blut, d. h. 0,05 mg% als Aceton berechnet, noch erfassen. Die Bestimmung wird in einem vom Verf. entwickelten Mikrokonvektionsapparat ausgeführt, dessen Konstruktion und Arbeitsweise im Referat nicht beschrieben werden können. Im Prinzip wird 0,1 ml Blut mit 0,1 ml 1%iger NaF-Lösung durch einen Stickstoffstrom unter gelindem Schütteln von Aceton befreit. Dann gibt man 1 Tr. 34%ige Phosphorsäure zu und läßt in dem Gerät bei 40° C das entweichende Aceton (aus Acetessigsäure gebildet) in eine Salicylaldehydlösung überdiffundieren, wobei auf Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure zu achten ist. — Nach 6 Std, besser noch am nächsten Morgen werden die Apparate einzeln geöffnet und die Salicylaldehydlösung colorimetriert. Die Extinktion des Disalicylacetons, d. h. die Differenz gegenüber dem Leerwert ist der Acetonmenge proportional. Der mittlere Fehler der Bestimmung wird mit

[1] Analyst (London) **77**, 375—380 (1952). Centr. Lab. for Sci. a. Ind. Res., Hyderabad (Indien).

[2] Biochem. Z. **323**, 318—326 (1952). Univ. Edinburgh.

$\pm 2\%$ angegeben. Ein Nachteil der Methode ist, daß freies Aceton nicht bestimmt werden kann. Auch die Bestimmung von β-Oxybuttersäure ist schwierig und mit größeren Fehlern behaftet. Mit der Acetessigsäurebestimmung läßt sich aber eine Ketosis wahrscheinlich sehr genau verfolgen. K. Hinsberg.

Eine Methode zur Bestimmung von Pyrazin in Gegenwart basischer Begleitstoffe wie Piperazin, Diäthylentriamin, Äthylendiamin und Äthanolamin beschreiben W. Seaman, J. T. Woods und W. Leibmann[1]. In Anlehnung an Untersuchungen von Stoehr[2] führen die Verf. das Pyrazin durch Behandlung mit Quecksilber(II)-sulfat in die schwer lösliche Additionsverbindung $C_4H_4N_2 \cdot HgSO_4$ über. Nach dem Abtrennen des Reaktionsproduktes ermittelt man das überschüssige Quecksilbersulfat durch Titration mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung. — *Reagenzien.* a) Quecksilbersulfatlösung. Man löst 30 g Quecksilber(II)-sulfat in 850 ml dest. Wasser, fügt 150 ml konz. Schwefelsäure hinzu und filtriert die Lösung durch Glaswolle. Die Einstellung der Lösung erfolgt gegen 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung unter Verwendung von Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung als Indicator. — b) 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung, einzustellen gegen Silbernitratlösung. — c) Eisen-(III)-ammoniumsulfatlösung. Man löst 125 g Eisen(III)-ammoniumsulfat in 100 ml dest. Wasser unter Zusatz von 10 ml konz. Salpetersäure. — *Ausführung.* Das Untersuchungsmaterial, das je nach dem Reinheitsgrad feste und auch flüssige Anteile enthalten kann, erhitzt man zur Erzielung einer guten Durchmischung in einem auf 60—70° C erwärmten Trockenschrank zum Schmelzen. Von der erkalteten Schmelze löst man 4—7 g in einem 1000 ml-Meßkolben in Wasser und füllt mit Wasser zur Marke auf. Zu 50 ml der Verdünnung gibt man unter mechanischer Rührung innerhalb 5—10 min tropfenweise 50 ml Quecksilber(II)-sulfatlösung, läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, filtriert dann unter Saugen, wäscht den Niederschlag mit etwa 100 ml Wasser und titriert das Filtrat mit 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung unter Verwendung von 4 ml Eisenalaunlösung als Indicator. Infolge geringer Löslichkeit des Pyrazin-Quecksilbersulfatkomplexes sind für die Berechnung des Pyrazingehaltes als Korrektur 0,50 ml 0,1 n Ammoniumthiocyanatlösung zuzuschlagen. Die Streuung der Werte beträgt im Mittel $\pm 0{,}3\%$. Die Genauigkeit der Bestimmung leidet nicht, selbst wenn die Probe 20—40% Piperazin, Diäthylentriamin, Äthylendiamin und Äthanolamin als Begleitstoffe enthält. Die Gesamtmenge der genannten basischen Substanzen kann durch potentiometrische Titration mit 0,1 n Salzsäure bestimmt werden. B. Schühlein.

Die Methoden zur Bestimmung von Glucose besprechen L. Panizo-Alonso und J. Martínez-Bruna[3] in zwei breit angelegten Arbeiten. Zunächst werden die bisher bekannten Methoden behandelt, dann wird ausführlich die räumliche Konfiguration der α- sowie der β-Glucofuranose besprochen; anschließend wird eine Mikromethode zur Bestimmung von Glucose in Blut angegeben, die in analoger Weise wie die Halbmikromethode (mit 0,05 ml bzw. 0,5 ml Untersuchungsmaterial) vorgenommen werden kann. Einzelheiten über die Bestimmungen mögen im Original nachgelesen werden. E. Baertich.

Die quantitative Bestimmung von Zuckern und Cellulose mit Hilfe der Kiliani-*Reaktion* ist von V. L. Frampton, Lucia P. Foley, L. L. Smith und Jane G. Malone[4] so modifiziert worden, daß der Überschuß an Cyanid nach Ansäuern

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1949—1952 (1952). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, NJ. (USA).

[2] J. prakt. Chem. **51**, 459 (1895).

[3] Laboratorio (Granada) **15**, 301—312 und 401—422 (1953). Beneficencia Provinciale, León (Spanien).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1244—1247 (1951). Univ. Texas, Austin, Tex. (USA).

vertrieben und dann nach alkalischer Hydrolyse Ammoniak bestimmt wird. — *Arbeitsvorschrift.* Zur gewogenen Menge Glucose (2—600 mg) in 3 ml Wasser in einer 500 ml-Flasche mit rundem Boden fügt man 5 ml 0,4 n Essigsäurelösung und 5 ml 0,8 n KCN-Lösung hinzu. Man erwärmt verschlossen 3 Std lang in einem Thermostaten auf 39° C. Dann säuert man gegen Methylrot an und entfernt die nicht umgesetzte Blausäure durch 15—30minutiges Durchblasen von Luft. Mittels Wasserdampfdestillation treibt man nach Zufügen von 10 ml 20%iger NaOH-Lösung 50 ml über, fängt das Ammoniak in Standardsalzsäure auf und bestimmt durch Rücktitration gegen Methylpurpur mit eingestellter Natronlauge. Ein NH_3-Blindwert muß bestimmt werden, da Cyanid durch Hydrolyse Ammoniak abspalten kann. Man verwendet daher auch stets frisch bereitete Lösungen von KCN. Die Resultate sind nur befriedigend, wenn der p_H-Wert bei der Reaktion 8,5—9 beträgt. Gute Ergebnisse wurden mit Glucose, Lactose, Cellobiose, Mannose, Galactose, Maltose und Arabinose erzielt; Saccharose, Mannit, Cellobioseoktaacetat reagieren gar nicht. Fructose und Sorbose geben zu hohe Werte. Bei der *Untersuchung von pflanzlichem Material* gibt die Cyanidmethode viel niedrigere Werte als das Verfahren von Hagedorn-Jensen [mit $K_3Fe(CN)_6$]. Die Ursache der Differenzen ist nicht festgestellt, die Verf. halten aber die niedrigen Werte für die richtigeren. Bei Ausdehnung des Reaktionszeit auf 48 Std ist das Cyanidverfahren auch zur *Untersuchung von Cellulose* geeignet, gegebenenfalls zur *Bestimmung des Polymerisationsgrades von teilweise hydrolysierter Cellulose.* Barbara Grüttner.

Zum Nachweis von Aminosäuren, Ascorbinsäure und Zuckern lassen sich nach G. Beck[1] die Reaktionen mit *Alkalikobalt(III)-carbonat* und *Chrom(III)-verbindungen* verwenden. Die wäßrige Lösung des ersten Reagenses gewinnt man durch Auflösen von 7 g $KHCO_3$ in 50 ml Wasser, dem 10 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung und unter Umrühren langsam 2,4 g Co(II)-chlorid in konzentrierter Lösung zugesetzt werden. Es entwickelt sich dabei CO_2 und der H_2O_2-Überschuß wird durch Co zersetzt. Die mit Aminosäuren gebildeten, chelatartigen, stabilen Komplexe $Co(H_2N\text{-}R\text{-}COOH)_3$ entstehen durch Erwärmen der Aminosäure mit der Lösung von Alkalikobalt(III)-carbonat, wobei die Lösungen zuerst blau (Aquokomplexe) und dann charakteristisch violett (Aminosäurekobaltiake) werden. Bei vorsichtigem Schichten auf konzentrierte Schwefelsäure bleibt die Violettfärbung erhalten. Manche Kobaltiake zeigen Umschlag nach schwach rosa. *Proteine* liefern beim Kochen hellgraubraune Fällungen. Aceton, Formaldehyd, Acetaldehyd und Harnstoff geben keine Reaktion, *Citrate* reduzieren langsam in der Wärme zu rötlichen Kobalt(II)-verbindungen. *Zucker* führen zu einem in Kaliumcarbonat sich lila, in Natronlauge tiefblau lösenden lila Niederschlag. Im Falle der *Saccharose* bleibt die Lösung unverändert grün. *Ascorbinsäure* reduziert schon in der Kälte zu rosafarbiger Kobalt(II)-verbindung. Von *Glykokoll* lassen sich 100 µg/ml, von *Tryptophan* 200 µg/ml nachweisen, auf Grund der gelbgrünen Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure (die mit Lauge nach Ultramarinblau umschlägt) sind noch 0,2 µg/ml faßbar. Nach Sättigung der wäßrigen Lösung mit Natriumsulfat sind mit Isobutanol und besser mit Äthyllactat manche Aminosäurekobaltiake ausschüttelbar, besonders die von *Phenylalanin, Tyrosin* und *Tryptophan.* Auch Kaliumcarbonat ermöglicht das Ausschütteln der Kobaltiake. — Chrom(III)-hexaquochlorid und Chloropentaquochrom(III)-chlorid geben mit Aminosäuren ebenfalls Innerkomplexe. Mit Natriumacetat abgepufferte Lösungen liefern beim Erwärmen mit Aminosäuren rotviolette Färbungen. Ammoniak ergibt grüne Fällungen, die durch Erhitzen bläulichgraugrün werden. Gegen Säuren besteht größere Empfindlichkeit als bei den entsprechenden Co-Salzen. Auch sind sie löslicher in

[1] Anal. chim. Acta 8, 88—93 (1953). Med.-chem. Inst., Univ. Bern.

Isobutanol oder Äthyllactat. *Hexureachrom(III)-chlorid* $[Cr(OCNH_2)_2]_6Cl_3$ kann bei der Untersuchung von Urin verwendet werden, da es von Phosphat und Carbonat nicht gefällt wird. *Triglycylchrom* $Cr(H_2N \cdot CH_2 \cdot COO)_3$ ist durch Äthyllactat nur in Spuren, seine Alaninverbindung aber fast völlig extrahierbar. *Cystin* gibt einen in Äthyllactat löslichen, rotvioletten Komplex, während es mit Kobalt eine Kobaltsulfidfällung liefert. Zucker wirken auf das Reagens nicht ein. Die Resultate im einzelnen (Tabellen), einschließlich der Beschreibung der Aminosäurenachweise im Harn, sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

Die Bestimmung von Isonicotinsäure gründet E. F. G. Herington[1] auf die Reaktion von Trinatriumpentacyanoamminoferrat, Glycerin und Essigsäure. Die Farbintensität der rötlich gefärbten Lösung wird mit Ilford-Filter Nr. 604 gemessen. Picolinsäure stört nicht. — *Ausführung.* 0,05 g reine Isonicotinsäure und 0,05 g unbekannte Probe werden je in einem 100 ml-Meßkolben mit verdünnter Essigsäure (100 ml Eisessig + 400 ml H_2O) aufgefüllt. Je 2,0 ml Abnahme werden in 2 Reagensgläser gegeben, in ein 3. Glas gibt man nur 2 ml verd. Essigsäure. Jetzt versetzt man alle Gläser unter Schütteln mit 2,5 ml wäßriger Glycerinlösung (10 ml reines Glycerin + 20 ml H_2O) und 2,5 ml 0,5%iger wäßriger, frisch bereiteter Trinatriumpentacyanoamminoferratlösung (s. unten), läßt bei 20° C 15 min stehen und mißt dann die Farbintensität der Lösungen in den Gläsern 1 und 2 bei Grünfilter (Nr. 604) gegen den Blindansatz (Glas 3). Die Ablesung ist dem Isonicotinsäuregehalt proportional. Bei Gehalten von 10—100% liegt der max. Fehler bei 4%. Die Methode ist nicht für die Bestimmung von Gehalten unter 10% geeignet, weil Nicotinsäure eine negative Absorption erzeugt. Die Dipicolinsäure bis zu Gehalten von 90% stört dagegen nicht. Starke anorganische Elektrolyte wie Schwefelsäure und Natronlauge haben ebenfalls keinen Einfluß auf die Reaktion. — *Reagensherstellung.* 10 g Natriumnitroprussiat werden mit 24 ml Ammoniak (0,880) vorsichtig geschüttelt, bis alles gelöst ist und Gasentwicklung einsetzt. Man stellt für 48 Std bei −7° C in den Kühlschrank. Danach erwärmt man auf Raumtemperatur, fügt ein wenig Ammoniak hinzu, saugt möglichst alle Flüssigkeit durch Glasfilter ab und wäscht schnell den Niederschlag mit wenig Methylalkohol durch Absaugen aus. Aufbewahrt wird im Exsiccator über Calciumchlorid im Dunkeln. Die Ausbeute beträgt etwa 5,4 g. Im Filtrat kann durch Zufügen von Äthylalkohol ein weniger reines Reagens gewonnen werden. H. Pohl.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Die Bestimmungsverfahren des Gehalts an Aluminiumnitrid in Kohlenstoffstählen, die in der Literatur vorgeschlagen wurden, geben nicht ganz einheitliche Werte. F. Meunier und A. Demarez[2] verglichen deshalb vier der hauptsächlichsten Methoden zur Auflösung der Stahlproben und Isolierung des Nitrids kritisch miteinander. Es ergab sich, daß die Behandlung mit Schwefelsäure etwas zu niedrige, die mit Salpetersäure etwas zu hohe Werte lieferte, während mit Brom, ebenso mit Jod, ziemlich dieselben, in der Mitte liegenden Ergebnisse erzielt wurden, die am wahrscheinlichsten sind. Man erhitzt 2,5 g Stahl mit einem Gemisch von 7 g Brom und 35 ml Methylacetat am Rückfluß 20 min lang bis zur völligen Auflösung. Zur Beschleunigung werden noch bis zu 35 ml Methylacetat zugesetzt. Im zweiten Fall

[1] Analyst (London) **78**, 174—176 (1953). Chem. Res. Lab., Teddington, Middles. (England).

[2] Rev. Métallurgie **49**, 655—663 (1952).

verwendet man eine Jodlösung, hergestellt aus 100 g Jod in 1 l Methylalkohol, mit der etwa 3 Std am Rückfluß gekocht wird. Von Einfluß auf die Gleichmäßigkeit und Genauigkeit der Resultate scheint auch die Wärmevorbehandlung der Stahlproben bei 820—930° C zu sein. H. Zellner.

Das übliche Verfahren der Stickstoffbestimmung in Kohlenstoffstählen kann nach F. Meunier und A. Demarez[1] dadurch verbessert und empfindlicher gestaltet werden, daß man das in Salzsäure aufgefangene Ammoniak nicht durch Rücktitration sondern durch *Leitfähigkeitsmessung* bestimmt. Es besteht lineare Abhängigkeit zwischen Leitfähigkeit und Stickstoffgehalt. Da sich die Leitfähigkeit im Bereich von 16—25° C auch linear mit der Temperatur ändert, wird auf die Anwendung eines Thermostaten verzichtet. Bei der Aufstellung der Eichkurven müssen nur wenige Punkte bestimmt werden. Wenn die Eichkurve (Gerade) für eine Temperatur festgestellt ist, kann man sie durch Parallelverschiebung für alle anderen Temperaturen im oben genannten Bereich benützen. Bei 1 g Einwaage sind die mit dem neuen Verfahren erhaltenen Stickstoffwerte auf 0,0005% reproduzierbar. — *Arbeitsweise.* Man löst 1 g der zu untersuchenden Stahlprobe in bekannter Weise mit Schwefelsäure und treibt im Kjeldahl-Verfahren den Stickstoff als Ammoniak aus, bis sich in der Vorlage, in der sich 0,01 n Salzsäure, im Verhältnis 1:14 mit Wasser verdünnt, befindet, eine Flüssigkeitsmenge von 40—45 ml angesammelt hat. Im Meßkolben verdünnt man sie auf genau 50 ml. Von dieser Lösung bestimmt man nun die Leitfähigkeit unter Benutzung eines handelsüblichen, stabilen Brückeninstruments. Ein magisches Auge gestattet die richtige Einstellung auf dem Brückendraht gut zu erkennen. Die Eichung des Apparats erfolgt durch Messung aus der Destillation erhaltener und titrierter Standard-Ammoniaklösungen ($0—100 \cdot 10^{-6}$ g Stickstoff) und Vergleich mit Blindproben. H. Zellner.

Die Mikrobestimmung von Chlorpikrindämpfen in der Luft gründen L. Feinsilver und F. W. Oberst[2] auf die Tatsache, daß CCl_3NO_2 mit Natriumperoxyd in heißer alkoholischer Lösung quantitativ unter Nitritbildung reagiert. Das Nitrit wird colorimetrisch bestimmt. Die Methode ist empfindlicher als die übliche Bestimmung des Chlorgehaltes. Man kann herab bis zu 3 mg CCl_3NO_2/m^3 genau erfassen. — *Ausführung.* Zu Lösungen von 12—100 μg Chlorpikrin in 1 ml Isopropylalkohol fügt man 10 ml 4,5%ige Natriumperoxydlösung und füllt mit Isopropylalkohol auf 20 ml auf. Man kocht 30 min am Rückfluß, kühlt und überträgt in einen 25 ml-Meßkolben. Nach Zugabe von 1 Tropfen Phenolphthaleinindicatorlösung versetzt man mit konzentrierter Salzsäure, bis die Rotfärbung eben verschwindet. Dann gibt man schnell 1 ml 0,8%iger Lösung von Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure zu, mischt gründlich und läßt mindestens 1 min stehen. Unmittelbar darauf mischt man 1 ml des Bratton-Marschall-Reagenses (0,1%ige wäßrige Lösung von N-[1-naphthyl]-äthylendiamindihydrochlorid) zu, ergänzt mit Wasser auf 25 ml und läßt 15 min zur Farbentwicklung stehen. Dann mißt man die Farbintensität bei 540 mμ (Grünfilter) und ermittelt den Gehalt von Chlorpikrin nach einer Standardvergleichskurve. Eine Blindprobe wird auf gleiche Weise behandelt. H. Zellner.

Zur Bestimmung der Säure- und der Verseifungszahl von Wachsen teilen G. Spengler und E. Wöllner[3] Verbesserungen mit. Bei der Analyse einiger Wachse nach den deutschen Einheitsmethoden in mehreren Laboratorien hatten sich Unterschiede ergeben, die die als zulässig angesehene Fehlergrenze zum Teil weit überstiegen. Als Ursache haben die Verf. gefunden, daß ein aus Polycarbonsäuren bzw. deren Estern bestehendes Wachs schon beim Kochen in neutraler Lösung CO_2

[1] Rev. Métallurgie **49**, 647—654 (1952). Soc. Franç. de Métallurgie.
[2] Analyt. Chemistry **25**, 820—821 (1953). Army Chemical Center, Md. (USA).
[3] Fette u. Seifen **54**, 744—748 (1952). München.

abspaltet, daß daneben aber bei diesem und allen übrigen Wachsen der Indicatorumschlag bei der Titration sich über ein ziemlich großes Intervall hinzieht. Die Erkennung des Umschlages wird durch die dunkle Farbe mancher Wachse weiter erschwert. Zur Abhilfe schlagen die Verf. vor, Titrierkolben mit unterem Wulstrand zu verwenden, damit man in der dort dünnen Flüssigkeitsschicht die Farbe besser erkennen kann, und eine folgendermaßen hergestellte Vergleichslösung zu benutzen: Man stellt ein Reagensglas mit demselben Durchmesser wie der Wulst des Titrierkolbens in ein zweites Reagensglas vom doppelten Durchmesser und klebt auf der ganzen Länge und den halben Umfang des äußeren Glases weißes Papier. In das innere Rohr füllt man Wachslösung von gleicher Konzentration wie im Titrierkolben, aber ohne Indicator, in das äußere Indicatorlösung bestimmter Zusammensetzung. Zur Erhöhung der Sicherheit bestimmt man die Säure- und die Verseifungszahlen in 3 Proben mit verschiedenen Indicatoren, und zwar mit Phenolphthalein (1%ig in 96%igem Alkohol), mit Alkaliblau 6 B (2%ig in Alkohol) und mit einem Mischindicator (3 Vol. 0,1%ige alkohol. Thymolblaulösung und 1 Vol. 0,1%ige alkohol. Kresolrotlösung. Haltbarkeit 4 Wochen, Einzellösungen unbegrenzt). Zu jeder Bestimmung werden 3 g Wachs eingewogen und in je 30 ml Xylol und Alkohol unter Erwärmen gelöst (notfalls mehr Xylol). Nach Zugabe von je 1,5 ml Indicatorlösung titriert man bei der Säurezahlbestimmung mit 0,1 n alkohol. Kalilauge. Zur Bestimmung der Verseifungszahl kocht man mit 25 ml 0,5 n alkohol. Kalilauge 2 Std unter Rückfluß und titriert nach Versetzen mit 1,5 ml Indicatorlösung den KOH-Überschuß mit wäßriger 0,5 n Salzsäure zurück. Die Indicator-Vergleichslösungen für das äußere Reagensglas bereitet man folgendermaßen. Säurezahl: 1 ml Phenolphthaleinlösung + 500 ml Wasser + 2 ml 0,5 n alkohol. KOH-Lösung. — 1 ml Alkaliblaulösung + 30 ml Alkohol + 0,5 ml 0,5 n alkohol. KOH-Lösung. — 1 ml Mischindicator + 30 ml Alkohol + 30 ml Xylol + 0,5 ml 0,5 n alkohol. KOH-Lösung. Verseifungszahl: Statt Phenolphthalein destilliertes Wasser. — 0,5 ml Alkaliblaulösung + 0,5 ml Alkohol + 0,5 ml 0,5 n Salzsäure. — 1,5 ml Mischindicator + 30 ml Alkohol + 30 ml Xylol, keine Säure. Mit Hilfe dieser Vergleichslösungen erhielten die Verf. erheblich bessere Übereinstimmung bei Parallelanalysen als vorher. F. Neumann.

Die Methoden zur Bestimmung der Jodzahl von Fetten und Ölen wurden von H.-H. Grandjean[1] im Hinblick auf ihre Genauigkeit, Zeitdauer und Wirtschaftlichkeit miteinander verglichen. Der Verf. kommt zu dem Ergebnis, die Methoden des DAB 6 einschließlich ihrer Abänderungen (W. Awe und Mitarb.; L. W. Winkler) wegen ihrer großen Streubreite bzw. Umständlichkeit abzulehnen. Die Verfahren nach Hanuš und J. Wijs geben zwar besser reproduzierbare Werte, doch ist die Reaktionszeit nicht eindeutig festzulegen, so daß die Ergebnisse nicht den wahren Jodzahlen entsprechen. Als beste Verfahren erwiesen sich diejenigen von H. P. Kaufmann und K. W. Rosenmund, wobei dem letzten der Vorzug gegeben wird, da es wirtschaftlicher ist und die geringste Streubreite aufweist. Die Ergebnisse sind weitgehend unabhängig von äußeren Bedingungen, vor allem von den Lichtverhältnissen. Das Verfahren wird zur Aufnahme in das neue Arzneibuch empfohlen. — Für alle besprochenen Verfahren werden die Arbeitsvorschriften angegeben. H. Sperlich.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Zur Mikrobestimmung von Kalium in biologischem Material schlagen E. Sánchez-Serrano und I. López-Santos[2] die Fällung mit radioaktivem Fällungsreagens (Hexanitritrokobaltat mit ^{60}Co) und Messung der Radioaktivität des Nieder-

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **93**, 317—320 (1953). Kiel-Holtenau.

[2] Inform. Quím. analít. **7**, 43—50 (1953). Inst. Nacion. de Geofísica, Madrid.

schlages mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler vor. Der Kaliumgehalt wird einer Eichkurve entnommen. — *Bestimmung im Blut.* 1 ml Blut wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen entnommen und zentrifugiert. Auf 1 ml Serum fügt man 9,0 ml dest. Wasser, 2,0 ml 2%ige Na-Wolframatlösung und 2 ml 3%ige Kupfersulfatlösung zu, schüttelt bei jeder Zugabe und läßt 10 min ruhen. Dann gibt man 1 ml 3%ige Silbernitratlösung zu und filtriert. Im Wasserbad wird auf 2 ml eingeengt und mit dem gleichen Volumen 96%igem Alkohol, 4 ml ^{60}Co-Nitritlösung (s. unten) und etwas nicht aktivem Kobaltnitrit versetzt. Nach 10minutiger Ruhe wird bis fast zur Trockene eingeengt und 3—4mal mit einer Mischung aus 96%igem Alkohol, Äther und Wasser im Verhältnis 2:1:2, die auch mit nicht aktivem Reagens gesättigt ist, ausgewaschen. Nach jedem Auswaschen wird mit 2000 U/min zentrifugiert und die Waschflüssigkeit mit einer Pipette abgezogen. Die Flüssigkeit muß schließlich farblos oder besser kobaltfrei sein. Danach wird mit einem Minimum an Flüssigkeit filtriert. Etwas trüb durchlaufendes Filtrat muß nochmals durchgegossen werden oder besser erhitzt, gekühlt und dann gefiltert werden. Das Filter (Sch. & Sch., 589 Rotband oder 589 Blauband oder Whatman Nr. 44) wird in einem Metallzylinder mit Infrarotstrahlung getrocknet, mit einem Cellophanblättchen bedeckt, das mit einem Metallring fest an den Behälter angeschlossen wird. Dann erfolgt die Messung mit dem GEIGER-MÜLLER-Zähler. Die Aufstellung der Eichkurve erfolgt mit Kaliumlösungen von bekanntem Gehalt, die man zu Blut oder physiologischen Lösungen zugibt. — Die Fehler der Kaliumbestimmung betragen etwa $\pm 1\%$. Es wird nur die γ-Strahlung gemessen. Liegen nur kleine Mengen an Kalium vor und soll die Genauigkeit gesteigert werden, so ist die Messung von β-und γ-Strahlen möglich. — Die *Reagenslösung* wird wie folgt bereitet: 25 g Natriumkobalt(III)-nitrit (aktiv) werden in 150 ml einer Natriumnitritlösung gelöst, die 50 g $NaNO_2$ enthält. Unter Umrühren werden 5 ml einer Silbernitratlösung, die 2,0 g enthält, zugefügt. Man füllt auf 200 ml auf. Danach gibt man 2 ml Eisessig zu, saugt 5 min Luft hindurch, läßt 12 Stdruhen und filtriert. Die Lösung hält 15—20 Tage. IRMGARD SCHWEITZER.

Für die Calciumbestimmung in biologischem Material, das mit radioaktivem ^{45}Ca markiert ist, entwickelten W. P. NORRIS und BLANCHE J. LAWRENCE[2] ein geeignetes Bestimmungsverfahren, bei welchem die chemische Mengenbestimmung und die Messung der Radioaktivität nebeneinander durchgeführt werden. Die Fällung erfolgt als Calciumoxalat. Zur Filtration dient eine Modifikation der von J. SACKS[2] angegebenen Apparatur, in welcher der Niederschlag in einer für die Messung der Aktivität im Endfensterzähler geeigneten Form erhalten wird. — *Ausführung.* Knochen oder Faecesmaterial werden bei 550° C verascht; Gewebe, Blut und Harn verascht man naß mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von Perhydrol. Bei Mengen zwischen 20 μg und 120 mg ^{40}Ca schwankt die Ausbeute zwischen 98,5 und 99,5%. Die besten Werte ergeben sich zwischen 2 und 4 mg Ca. Die ^{45}Ca-Menge muß so bemessen sein, daß sie in dem verwendeten Zähler gut erfaßt werden kann. Die Lösungen der Aschen in n Salzsäure werden mit 1 Tr. Eisessig versetzt und dann in der Siedehitze mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung gefällt. Man bringt mit Ammoniak auf p_H 4,5—5,0 (Gelbgrünfärbung von Bromkresolgrün), filtriert nach 1 Std in den Spezial-GOOCH-Tiegel und wäscht mit Alkohol, der mit Calciumoxalat gesättigt ist. Der GOOCH-Tiegel kann nach dem Trocknen unmittelbar in eine Zählkammer eingesetzt werden, deren Konstruktion aus der Originalarbeit entnommen werden muß. Die Arbeit enthält auch eine Kurve, aus welcher die Eigenabsorption der Strahlung für Calciummengen von 0,1—100 mg entnommen werden kann. Bis 3 mg kann die Eigenabsorption praktisch vernach-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 956—960 (1953). Argonne Nation Lab., Lemont, Ill.
[2] Analyt. Chemistry **21**, 876 (1949); vgl. diese Z. **130**, 419 (1949/50).

lässigt werden. Nach der Messung der Radioaktivität wird der Niederschlag in Perchlorsäure gelöst und die Lösung zur Bestimmung des Gesamtcalciums mit einer eingestellten Lösung von Hexanitratoammoniumcerat unter Verwendung von Setopalin C als Indicator, titriert. K. Hinsberg.

Die Bestimmungsmethoden für Milchsäure werden von F. Kubowitz[1] einer eingehenden Besprechung unterzogen. Nach der *Methode von* H. J. Fuchs[2] erhält man eine Ausbeute von 96%. Zum Enteiweißen wird eine Quecksilberacetatlösung unter Zusatz von Sodalösung vorgeschlagen. Die Ausbeuten an Milchsäure bleiben, von 30 min nach Zusatz der $KMnO_4$-Lösung an gerechnet, konstant. *Die manometrische Methode* nach B. F. Avery und A. B. Hastings[3] wird durch sehr viele organische Substanzen gestört. Sie ist auch nur brauchbar, wenn die Ablesungen sehr lange fortgesetzt werden und zum Schluß auf die Zeit 0 extrapoliert werden. Für die *colorimetrische Methode nach* B. Mendel, W. Engel und I. Goldscheider[4] wird die Farblösung genauer analysiert. Es ergeben sich aber nach wie vor Schwierigkeiten bezüglich der Reinheit und Verwendungsfähigkeit der Schwefelsäure. Die *Methode von* Z. Dische und D. Laszlo[5] ist weniger geeignet, da sie zu empfindlich ist. Von dem Verf. wird eine eigene Modifikation der Mendel-Engel-Goldscheider-Methode vorgeschlagen, bei welcher der Schwefelsäure eine bestimmte Menge $FeCl_3$ zugesetzt wird. Dadurch wird die Empfindlichkeit wesentlich gesteigert und die Lösung zeigt ein ausgesprochenes Absorptionsmaximum bei 467,5 mμ, Der Reaktionsverlauf wird eingehend untersucht und folgende Arbeitsvorschrift gegeben: Man versetzt 1,00 ml Serum (bzw. Plasma + Heparin) mit 5,10 ml Wasser, 0,40 ml Quecksilberacetatlösung, 0,50 ml Sodalösung und zentrifugiert nach 10 min. Zu 5 ml der wasserklaren Lösung fügt man 0,1 ml 10 n Schwefelsäure, 1 ml halbgesättigte $CuSO_4$-Lösung und 2 ml $CaO/Ca(OH)_2$-Suspension. Die Lösung muß alkalisch reagieren. Sie wird mehrmals umgerührt, nach 30 min zentrifugiert. Von der überstehenden Flüssigkeit werden 0,60 ml unter Kühlen in Eiswasser und Schütteln tropfenweise mit 3 ml konz. Schwefelsäure versetzt, die etwas Eisen(III)-chlorid enthält. Hierauf fügt man 0,1 ml 0,125%ige alkoholische Veratrollösung zu, läßt 30 min bei Zimmertemperatur stehen und mißt dann die grüne Farbe bei 467,5 mμ gegen Wasser. Zur Aufstellung der Eichkurve verwendet man 5,00 Wasser + 0,10 ml Lithiumlactatlösung, die 150—200 μg Milchsäure äquivalent ist. Die Lösungen werden genau so behandelt wie die eigentliche Probe. — Über die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Bestimmung sowie über störende Substanzen ist im Original nachzulesen. K. Hinsberg.

Bei einer Nachprüfung der Leipertschen Hypobromitmethode zur Reststickstoffbestimmung[6] kommt Renate Stumpff[7] zu dem Ergebnis, daß die Werte nicht unter allen Umständen mit der Kjeldahl-Methode übereinstimmen. Einesteils ist die Reaktion sehr empfindlich, andernteils reagiert der Stickstoff der Harnsäure nur zu 20%, der der Aminosäuren zu 50—80%. Eine weitere Fehlerquelle ist die Instabilität der Reagenzien, besonders des Hypobromitreagenses. Es wird die Beobachtung

[1] Z. ges. inn. Med. Grenzgebiete **7**, 865—882 (1952). Biochem. Lab., I. Med. Univ.-Klin. d. Charité, Berlin.

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **222**, 271 (1932).

[3] J. biol. Chemistry **94**, 273 (1931).

[4] Biochem. Z. **164**, 163 (1925); vgl. diese Z. **73**, 253 (1928).

[5] Biochem. Z. **187**, 344 (1927); **196**, 301 (1928); vgl. diese Z. **94**, 57 (1933).

[6] Leipert, T.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **34**, 276 (1949); vgl. diese Z. **131**, 235 (1950).

[7] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 193—197 (1953). Allgem. Krankenhaus Langenhorn in Hamburg-Langenhorn.

mitgeteilt, daß unbekannte, möglicherweise katalytisch wirkende Substanzen im Blutfiltrat die Methode stören. K. HINSBERG.

Zur Bestimmung von Alanin und Threonin in Eiweißhydrolysaten empfiehlt B. F. FOLKES[1], die Verbindungen in *Acetaldehyd* überzuführen und diesen auf Grund der Reaktion mit p-Oxydiphenyl (ODP) nach E. EEGRIWE[2] zu bestimmen. Da die bisherigen Vorschriften zur Aldehydbestimmung keine zufriedenstellenden Resultate gaben, wird von FOLKES eine neue Modifikation mitgeteilt, bei der besonders Temperaturerhöhungen vermieden werden. 2 ml *Acetaldehyd*lösung werden mit 0,1 ml 4%iger Kupfersulfatlösung im Eisbad auf 0—5° C mindestens 5 min abgekühlt. Dann setzt man in 30 sec 10 ml konz. Schwefelsäure zu und kühlt wieder 5—10 min im Eisbad. Ferner fügt man 0,2 ml OPD-Reagens (1,5% in 0,5%iger NaOH-Lösung) zu, kühlt nochmal 5 min im Eisbad und erwärmt dann im Wasserbad auf 27 ± 1° C. Die Farbe kann nach 2½ Std mit einem grüngelben Filter Ilford 605 gemessen werden. Die Acetaldehydlösung soll 1—8 μg/ml enthalten. Sie muß frei sein von anderen Aldehyden, Nitraten und Nitriten, während Hydrogensulfit in Konzentrationen bis zu 1% nicht stört. Werden die Bedingungen der Eiskühlung nicht eingehalten, so sind die Resultate schwankend. Die meisten störenden Verunreinigungen stammen aus der Schwefelsäure und können durch Zusatz von Diphenylamin (Blaufärbung) erkannt werden. Jedes neue Reagens ist zu prüfen. *Alanin* wird nach A. L. VIRTANEN und N. RAUTANEN[3] bestimmt, indem eine Probe von je 2 ml eines Eiweißhydrolysates am Rückflußkühler mit 2 ml 2%iger Ninhydrinlösung und 10 ml 10%iger KH_2PO_4-Lösung + 21% NaCl erhitzt werden. Der übergehende Acetaldehyd wird in einer 1%igen $NaHSO_3$-Lösung aufgefangen und kann in der Lösung direkt bestimmt werden. Von anderen Aminosäuren stören nur Asparaginsäure, Leucin, Isoleucin und Glycin; bei ihrer Anwesenheit muß eine Korrektur angebracht werden (4% des Alanin-Stickstoffs bei Asparaginsäure, Isoleucin und Glycin, 13,5% bei Leucin). *Threonin* wird in CONWAY-Zellen mit Perjodsäure in Gegenwart von Phosphatpuffer oxydiert und der Acetaldehyd ebenfalls in Hydrogensulfidlösung aufgenommen. Die Reaktion dauert mindestens 5 Std und man kann die Hydrogensulfitlösung nach Verdünnung mit Wasser unmittelbar verwenden. K. HINSBERG.

Zur spektrophotometrischen Bestimmung der sauren und alkalischen Phosphatase eignet sich nach H. BRANDENBERGER und ROBERTA HANSON[4] als Substrat sehr gut der Phosphorsäureester der Salicylsäure. Der Ester selbst absorbiert kaum bei 295 und 300 mμ, während die freie Salicylsäure eine starke Absorptionsbande zeigt. Die Absorptionsgröße ist zwischen p_H 4 und 9,5 fast konstant. Da der Phosphorsäureester außerdem gut gespalten wird, eignet sich dieses Verfahren ausgezeichnet zur Phosphatasebestimmung. Der Salicylsäurephosphorsäureester wird aus 7,0 g Salicylsäure und 14,5 g Phosphorpentachlorid dargestellt, das Reaktionsprodukt bei 12 mm Druck destilliert und dann sehr vorsichtig mit feuchter Benzoesäure hydrolysiert. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Dioxan oder Dioxan-Benzol erhält man ein reines Produkt (Schmp. 153—154° C, unkorrigiert, Kupferblock) mit 37—42% Ausbeute. *Zur Bestimmung im Urin* muß dieser über Nacht bei 4—6° C dialysiert werden, wobei die bei 300 mμ stark absorbierende Harnsäure entfernt wird. Die alkalische Phosphatase wird in Boratpuffer bei p_H 8,5, die saure in Acetatpuffer bei p_H 4,5 bestimmt. Die Messung erfolgt bei 298 mμ im Beckman-Spektrophotometer. K. HINSBERG.

[1] Analyst (London) **78**, 496—498 (1953). Univ. Bristol (England).
[2] Vgl. diese Z. **95**, 323 (1933).
[3] Biochemic. J. **41**, 101 (1947).
[4] Helv. chim. Acta **36**, 900—906 (1963); Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc.